



Keramische Membranen für die H_2 -Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

Désirée van Holt

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Keramische Membranen für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

Désirée van Holt

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 236

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-007-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 236

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2014)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-007-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

	Abkürzungen und Formelzeichen	III
1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	IGCC-Kraftwerk	4
2.2	CO-Shift-Membranreaktor	10
2.3	CO-Shift-Katalysatoren	16
2.4	Membranmaterialien	20
2.5	Auswahl von Herstellungsverfahren für Materialien und Probenkörper	30
3	Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung	34
3.1	Überblick zur experimentellen Vorgehensweise	34
3.2	Charakterisierungsmethoden	35
3.3	Synthese von Membranmaterialien und Herstellung von Probenkörpern	42
3.3.1	Synthesevorschrift für das Reaktionssintern	
3.3.2	Herstellung von Probenkörpern	43
3.4	Synthese, Charakterisierung und Probenherstellung von CO-Shift- Katalysatoren	46
3.4.1	Synthesevorschrift für die Kofällung	46
3.4.2	Synthesevorschrift für die Pechini-Synthese	48
3.4.3	Herstellung einer definierten Kornfraktion	48
3.4.4	Herstellung von Siebdruckpasten	50
3.4.5	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Stabilität	50
3.5	Stabilitätsuntersuchungen unter kraftwerksnahen Bedingungen	51
3.6	Herstellung und Kompatibilitäts-Untersuchungen von Membran- Katalysator-Systemen	53

4	Ergebnisse und Diskussion	54
4.1	Membranmaterialien	54
4.1.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	54
4.1.2	Stabilität von Membranmaterialien unter kraftwerksnahen Bedingungen	62
4.1.3	Untersuchung der Phasenstabilität von substituierten Bariumzirkonaten	80
4.1.4	Schlussfolgerungen	89
4.2	CO-Shift-Katalysatoren	91
4.2.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	91
4.2.2	Theoretische Betrachtung der thermodynamischen Stabilität	95
4.2.3	Aktivierung der eisenbasierten Katalysatoren	104
4.2.4	Katalytische Aktivität und thermochemische Stabilität von CO-Shift-Katalysatoren	105
4.2.5	Schlussfolgerungen	112
4.3	Kompatibilität von Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren unter kraftwerksnahen Bedingungen	113
5	Zusammenfassung	140
6	Literaturverzeichnis	147
7	Anhang	155

Abkürzungen und Formelzeichen

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
δ	Unterstöchiometrie des Sauerstoffes
η	Wirkungsgradverlust
λ	Wellenlänge
σ	spezifische Leitfähigkeit
σ_{amb}	ambipolare Leitfähigkeit
θ	Einfallswinkel des Röntgenstrahls / °
e'	Elektron, Kröger-Vink-Notation
h^\bullet	Elektronenloch, Kröger-Vink-Notation
O_o^x	neutrales Sauerstoffatom auf einem Sauerstoff-Gitterplatz, Kröger-Vink-Notation
OH_o^\bullet	einfach positiv geladene OH-Spezies auf einem Sauerstoff-Gitterplatz, Kröger-Vink-Notation
$V_o^{\bullet\bullet}$	zweifach positiv geladene Sauerstoff-Leerstelle, Kröger-Vink-Notation
100Fe	Referenzkatalysator, besteht zu 100 Gew.-% aus Fe_2O_3
86Fe14Cr	Katalysator, der zu 86 Gew.-% aus Fe_2O_3 und zu 14 Gew.-% aus Cr_2O_3 besteht (s. Anhang)
88Fe10Cr2Cu	Katalysator, der zu 88 Gew.-% aus Fe_2O_3 , 10 Gew.-% aus Cr_2O_3 und zu 2 Gew.-% aus CuO besteht (s. Anhang)
A	Probenfläche
AHDE	Abhitzedampferzeuger
BET	Brunauer, Emmet und Teller
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent

GuD	Gas und Dampf
ΔH^0	freie Reaktionsenthalpie
HR-STEM	hochaufgelöste scannende Transmissionselektronenmikroskopie
HT-Shift	Hochtemperatur-Shift
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
IGCC	<i><u>i</u>ntegrated <u>g</u>asification <u>c</u>ombined cycle</i>
j_{H_2}	Wasserstoff-Fluss
L	Membrandicke
L_c	charakteristische Membrandicke
LT-Shift	Niedertemperatur-Shift
LZA	Luftzerlegungsanlage
m/m	Masse zu Masse-Verhältnis
m/z	Masse zu Ladung-Verhältnis
MDEA	Methyldiethanolamin
MEK	Methylethylketon
n/n	Stoffmengenverhältnis
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
p_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck
ppm	<i><u>p</u>arts <u>p</u>er <u>m</u>illion</i>
ppmv	<i><u>p</u>arts <u>p</u>er <u>m</u>illion <u>v</u>olume</i>
Vol.-%	Volumenprozent

1 Einleitung und Zielsetzung

Der stetig wachsende globale Energiebedarf führt zu einem ebenfalls stark steigenden Interesse an Wasserstoff als Energieträger [JEN07]. Damit verbunden ist ein akuter Bedarf an neuartigen Materialien für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Gastrennung, wie etwa zur Wasserstoff-Erzeugung. Die Entwicklung selektiver H₂-Transport-Membranen ist dabei von großer Bedeutung für Einsatzgebiete wie der Herstellung [PHA06] und der Aufreinigung [LU07] von H₂. Wie unten dargelegt, ist auch der Einsatz von H₂-selektiven Membranen für die Abtrennung von CO₂ in fossilen Kraftwerken. Der seit den 1950er Jahren anhaltende Trend erhöhter Jahresdurchschnittstemperaturen ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die steigenden Emissionen anthropogener (griech. *ánthropos* = Mensch, *genes* = entstehen) Treibhausgase wie CO₂ und Methan (CH₄) zurückzuführen [BAR07]. Methan besitzt zwar ein größeres Treibhauspotenzial als CO₂, dieses gilt jedoch aufgrund der hohen Emissionen als schädlichster und somit wichtigster Vertreter der Treibhausgase [FRA12]. Der durchschnittliche weltweite pro-Kopf-Ausstoß/a von CO₂ ist zwischen 1950 und 2008 von 0,65 auf 1,3 t/a angestiegen [BOD10].

Die Abtrennung von CO₂, wie z.B. durch eine selektive, membranbasierte Entfernung von Wasserstoff aus dem Gasgemisch, führt aufgrund des damit verbundenen, prozessbedingt erhöhten Energieaufwandes zu Wirkungsgradverlusten bis hin zu 10 %-Punkten [FRA12]. Es besteht daher ein sehr großes Interesse daran, den Abtrennprozess zu optimieren, um diese Effizienzverluste so stark wie möglich zu reduzieren. Eine sehr vielversprechende Möglichkeit dazu stellt die Integration des sogenannten Pre-Combustion-Capture in den Prozess eines IGCC-Kraftwerkes (*integrated gasification combined cycle*) dar. In einem IGCC-Kraftwerk wird im Gegensatz zu konventionellen, kohlebasierten Dampfkraftwerken aus einem festen Brennstoff mittels Vergasung zunächst ein gasförmiger Brennstoff erzeugt, der im Wesentlichen aus CO und H₂ (Synthesegas) besteht. Dieses Synthesegas wird gereinigt und dann einem kombinierten Gas- und Dampfturbinen-Prozess (GuD) zugeführt. Die Nutzung der Abwärme des Gasturbinenprozesses für eine zusätzliche Stromproduktion in einem nachgeschalteten Dampfturbinenprozess führt zu hohen elektrischen Wirkungsgraden von bis zu 60 % [NEV11], [HIG08]. Im Gegensatz dazu erzielen moderne, aber konventionell arbeitende, kohlebasierte Kraftwerke nur maximale elektrische Wirkungsgrade von 45 %

[DUN7]. Das technologische Konzept des Pre-Combustion basiert auf einer CO_2 -Abtrennung vor der Verbrennung des eigentlichen Brennstoffes (z.B. H_2). Die Integration in den IGCC-Prozess bietet sich an, da hier ein gasförmiger Brennstoff zum Einsatz kommt, aus dem das CO_2 abgetrennt werden kann. Dazu muss das im Synthesegas enthaltene CO in einem zusätzlichen Schritt zunächst zu CO_2 umgesetzt werden. Dies geschieht mit Hilfe der CO-Shift-Reaktion, bei der durch die Zugabe von Wasserdampf zum Synthesegas dieses zu CO_2 und weiterem Wasserstoff umgesetzt wird. Aus dem so erhaltenen Gasgemisch kann entweder das CO_2 oder aber auch der Wasserstoff abgetrennt werden. Eine selektive Abtrennung von Wasserstoff aus dem Gasgemisch, wie etwa mit Hilfe einer H_2 -selektiven Membran, bietet gegenüber der Abtrennung von CO_2 jedoch verschiedene Vorteile. Ein entscheidender Vorteil liegt darin, dass im Gegensatz zur CO_2 -Abtrennung mit Polymermembranen unter Verwendung von z.B. keramischen H_2 -selektiven Membranen, Arbeitstemperaturen von deutlich über 100°C realisiert werden können. Der größte Teil des Wirkungsgradverlustes bei der Integration des Pre-Combustion-Capture in ein IGCC-Kraftwerk wird durch die CO-Shift-Reaktion verursacht [SCH13]. Eine Optimierung dieses Prozessschrittes ist daher besonders lohnenswert. Eine vielversprechende Möglichkeit dazu stellt die Kombination von CO-Shift-Reaktion und der anschließenden H_2 -Abtrennung in einem katalytischen CO-Shift-Membran-Reaktor dar. Der Einsatz eines CO-Shift-Katalysators führt laut Literatur bis zu einer Temperatur von 950°C zu einer signifikanten Steigerung des CO-Umsatzes[FRA12]. Die kontinuierliche Entfernung von H_2 aus dem Reaktionsgemisch ermöglicht einen Betrieb des Reaktors insbesondere auch bei hohen Temperaturen. Das Gleichgewicht der exothermen und damit bei niedrigen Temperaturen begünstigten CO-Shift-Reaktion wird durch die Entfernung von H_2 nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von *Le Chatelier* fortwährend auf die Seite der Produkte verschoben. Dies führt auch bei hohen Temperaturen zu einem hohen CO-Umsatz. In Kombination mit einer Heißgas-Reinigung führt dies zu einer Minimierung von exergetischen Verlusten, da das Synthesegas zwischen der Vergasung und dem Einsatz im GuD-Prozess nicht abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt werden muss[FRA12].

Der Einsatz von H_2 -selektiven Membranen in einem IGCC-Kraftwerk stellt sehr hohe Anforderungen an die Membranmaterialien. Neben einer möglichst großen Selektivität von H_2 gegenüber anderen anwesenden Gasen wie CO_2 und einem möglichst hohen H_2 -Fluss ist

auch eine sehr gute thermochemische und mechanische Stabilität unter den im Kraftwerk vorherrschenden Bedingungen unbedingt erforderlich. Des Weiteren ist mit der Anwesenheit von Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS), Alkaliverbindungen, Blausäure (HCN) und Ammoniak (NH_3), zu rechnen. An die verwendeten Katalysatoren werden ebenfalls hohe Anforderungen gestellt. So müssen diese neben einer guten mikrostrukturellen Stabilität auch bei hohen Temperaturen sowie der Anwesenheit von Verunreinigungen eine ausreichende katalytische Aktivität aufweisen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von geeigneten Materialien für die Herstellung von Membran-Katalysator-Systemen, die zukünftig in einem katalytischen CO-Shift-Membranreaktor eines IGCC-Kraftwerkes mit integriertem Pre-Combustion-Capture eingesetzt werden können. Es wird zunächst ein möglicher Einsatz von protonisch-elektronisch leitenden Membranmaterialien im Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C und alternativ dazu auch die Verwendung von mikroporösen Membranmaterialien bei 200 °C bis 400 °C betrachtet. Nach einer Auswahl von potentiell geeigneten Materialien werden verschiedene Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren synthetisiert und charakterisiert. Die Membranmaterialien werden bezüglich ihrer thermochemischen und mikrostrukturellen Stabilität unter Modellbedingungen analog zu denen eines CO-Shift-Membranreaktors in einem IGCC-Kraftwerk getestet und, sofern erforderlich, weiter optimiert. Die CO-Shift-Katalysatoren werden neben der thermochemischen und mikrostrukturellen Stabilität auch auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Kompatibilität von Membranmaterialien mit CO-Shift-Katalysatoren für einen späteren Einsatz mit direktem Kontakt. Dazu werden Materialien ausgewählt, die auf Grundlage der Stabilitäts- und Aktivitäts-Untersuchungen die beste Eignung für die geplante Anwendung zeigen. Im Rahmen dieser Arbeit werden mögliche Verunreinigungen der verwendeten Gasatmosphären vernachlässigt. Mit dieser Thematik befasst sich die in enger Zusammenarbeit mit dieser Arbeit im Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) des Forschungszentrum Jülich GmbH angefertigte Dissertation von E. Forster. Der Titel Arbeit lautet: ‚Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen und Katalysatoren für die H_2 -Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren‘ (Veröffentlichung für 2015 an der RWTH-Aachen geplant).

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Kraftwerkstechnologie des IGCC-Kraftwerkes sowie des CO-Shift-Membranreaktors erläutert. Es folgt eine Beschreibung der Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren sowie jeweils eine Auswahl der vielversprechendsten Materialien. Abschließend erfolgt eine Vorstellung der für die Materialien und Probenkörper ausgewählten Herstellungsverfahren.

2.1 IGCC-Kraftwerk

Ein IGCC-Kraftwerk ist ein GuD-Kombi-Kraftwerk mit einer integrierten Vergasung von festen Brennstoffen wie Biomasse oder Kohle. Im Gegensatz zu konventionellen fossilen Kraftwerken wird der Brennstoff nicht direkt verbrannt, sondern zunächst in ein brennbares Gas umgewandelt.

Allgemeiner Aufbau eines IGCC-Kraftwerkes

Die allgemeine Wirkungsweise eines IGCC-Kraftwerkes beinhaltet drei wesentliche Prozess-Schritte [SCH13]:

Vergasung:	Umsetzung eines festen Brennstoffs mit Hilfe eines Vergasungsmittels wie z.B. Sauerstoff und Wasserdampf zu einem brennbaren Gas (Synthesegas)
Gasreinigung:	Entfernung von Schadstoffen wie Staub und Schwefelverbindungen aus dem erzeugten Synthesegas
GuD-Prozess:	Verbrennung des gereinigten Synthesegases (Gasturbine) mit anschließender Abwärmenutzung zur Dampferzeugung (Dampfturbine) [SCH13]

In Abbildung 2.1 ist ein stark vereinfachtes IGCC-Kraftwerk schematisch dargestellt.

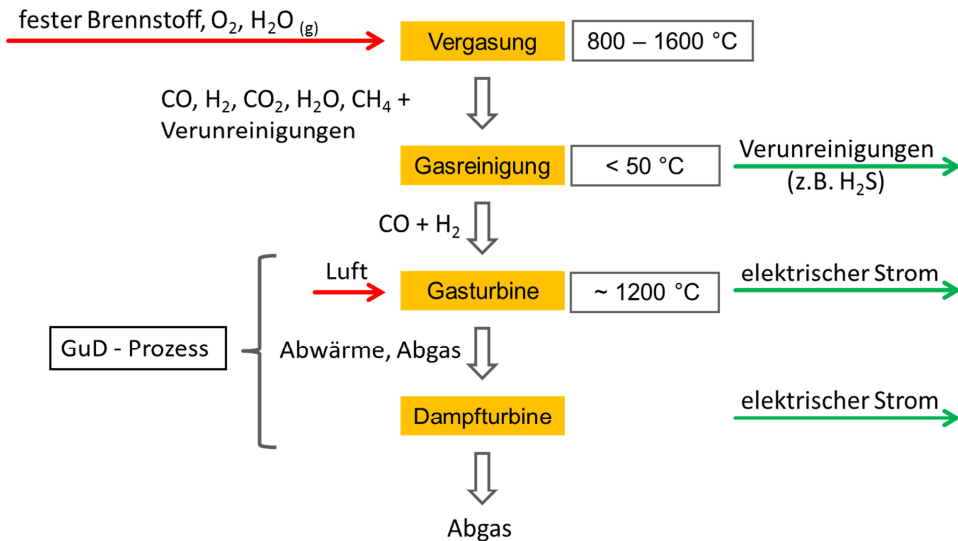


Abbildung 2.1: Stark vereinfachter schematischer Aufbau eines IGCC-Kraftwerkes.

Für den Einsatz in einem Gasturbinenprozess müssen feste Brennstoffe wie Biomasse oder Kohle zunächst in einen gasförmigen Brennstoff umgewandelt werden. Bei dieser Vergasung wird im IGCC-Kraftwerk der feste Brennstoff mit reinem Sauerstoff und Wasserdampf unterstöchiometrisch umgesetzt. Dies geschieht bei Temperaturen von 800 °C bis 1600 °C und einem Druck von 10 bis 80 bar [FRA12]. Der verwendete Sauerstoff kann zum Beispiel mit Hilfe einer kryogenen Luftzerlegungsanlage (LZA) erzeugt werden. Für die Vergasung in IGCC-Kraftwerken hat sich die Hochtemperaturvergasung (> 1000 °C [WAI14]) in einem Flugstromvergaser durchgesetzt [FRA12]. Dieser zeichnet sich gegenüber dem Festbett- und dem Wirbelschicht-Vergaser durch hohe Umsatzraten bei kurzen Aufenthaltszeiten aus. Daraus ergeben sich kleine Volumina und somit vergleichsweise geringe Investitionskosten für den Flugstromvergaser [FRA12].

Nach der Vergasung muss das 1300 °C bis 1600 °C heiße Rohgas für die Reinigung in der Regel auf eine Temperatur unter 50 °C abgekühlt werden, da die großtechnisch angewandte nasse Gasreinigung bei entsprechend niedrigen Temperaturen erfolgt [MÜL13]. Die Kühlung des Rohgases kann durch einen sogenannten nassen Quench, einen Strahlungskühler oder durch rezirkuliertes ‚kaltes‘ Synthesegas erfolgen [FRA12]. Das bei der Vergasung gewonnene Synthesegas besteht im Wesentlichen aus CO und H₂. Es enthält jedoch auch geringe

Mengen CO_2 und H_2O sowie kohlenstoffhaltigen Staub und Verunreinigungen wie Carbonylsulfid (COS), Schwefelwasserstoff (H_2S), Chlorwasserstoff (HCl), Flusssäure (HF), Alkaliverbindungen und Ammoniak (NH_3). Für eine Erhöhung des Kohlenstoff-Umsatzes wird der Staub z.B. mit Hilfe eines keramischen Filters abgeschieden. Die Entschwefelung des Rohgases erfolgt z.B. durch eine chemische Wäsche (Aminwäsche) mit Hilfe von Lösungsmitteln wie Methyldiethanolamin (MDEA). Wasserlösliche Verunreinigungen wie NH_3 oder HCl werden zusammen mit feinen Staubpartikeln in einer Wasserwäsche, wie etwa in einem Venturi-Wäscher, abgetrennt [HIG08]. Zur Minimierung von exergetischen Verlusten durch das starke Abkühlen des Rohgases und erneutes Aufheizen nach der Gasreinigung, wird alternativ an der Entwicklung von Methoden für eine Heißgas-Reinigung gearbeitet [MÜL13], [PEN08]. Eine Möglichkeit stellt die Gasreinigung mit einer trockenen Heißgasentschwefelung und einer Partikel- und Spurstoff-Abscheidung bei 600°C dar [MÜL13], [WAI11].

Das gereinigte Synthesegas wird dem GuD-Prozess zugeführt. Es wird komprimiert und dann unter Druck in der Brennkammer einer Gasturbine verbrannt. Das heiße Abgas wird in einer Turbine entspannt, wodurch diese in Rotation versetzt wird. Die rotierende Turbine treibt dann über eine Welle einen Generator zur Stromproduktion an [SCH13]. Das entspannte Abgas besitzt eine Temperatur von etwa 600°C und wird einem Abhitzedampferzeuger (AHDE) zugeführt. Dort wird es zur Dampferzeugung aus Wasser verwendet. Der so erzeugte Wasserdampf wird dann in einer Dampfturbine entspannt, wodurch ebenfalls ein Generator angetrieben wird. Der entspannte Wasserdampf wird kondensiert und erneut der Wasserdampferzeugung zugeführt. Auf diese Weise schließt sich der Wasser-Dampf-Kreislauf [SCH13].

In Europa sind derzeit zwei IGCC-Kraftwerke im Einsatz. Im niederländischen Buggenum wurde 1994 ein IGCC mit einer Netto-Stromproduktion von 250 MW von Erdgas- auf Steinkohlebetrieb umgestellt und wird von Nuon, einer Tochtergesellschaft des Vattenfall-Konzerns, betrieben [SCH13]. Bei der Auslegung wurde die Möglichkeit einer variablen Brennstoff-Versorgung realisiert, so dass das IGCC mit Kohlen verschiedener Qualitäten, aber auch mit Erdgas betrieben werden kann. Der Nettowirkungsgrad beläuft sich beim Betrieb mit Steinkohle auf 43 % [ZON94].

Das zweite IGCC-Kraftwerk befindet sich in Puertollano in Spanien, besitzt eine Nettostromproduktion von 300 MW und wird von Elcogas S.A. seit 1998 betrieben [SCH13]. Es ist auf eine Mischung aus Petrolkoks und Steinkohle ausgelegt, wobei der elektrische Wirkungsgrad stark von der verwendeten Zusammensetzung abhängt [CAS07]. Beim Betrieb mit reinem Petrolkoks liegt der Wirkungsgrad bei 42 % [LAK04] und steigt bei reinem Steinkohlebetrieb auf 45 % an [CAS07]. Beide Kraftwerke werden mit einem Flugstrom-vergaser betrieben.

Techniken zur CO₂-Abtrennung

Als Stand der Technik gilt momentan die CO₂-Abtrennung über physikalische Waschverfahren [FRA12]. Bei einer physikalischen Wäsche wird die abgeschiedene Komponente im Lösungsmittel bzw. in der Waschflüssigkeit gelöst (absorbiert). Bei einer chemischen Wäsche geht sie hingegen eine Reaktion mit der Waschflüssigkeit ein. Für die physikalische Wäsche zur CO₂-Abtrennung kommen Lösungsmittel wie Methanol (Rectisol-Wäsche), Polyethylenglykoldimethylether (Selexol-Wäsche) oder N-Methyl-2-pyrrolidon (Purisol-Wäsche) zum Einsatz [SCH13]. Für die Integration einer CO₂-Abtrennung in den IGCC-Prozess sind prinzipiell mehrere Technik-Konzepte denkbar:

- a) Beim Post-Combustion erfolgt nach der Verbrennung eine Abtrennung von CO₂ aus dem Abgas. Von Nachteil ist speziell bei der Integration in ein IGCC-Kraftwerk ein sehr hoher Abtrennaufwand. Dieser resultiert aus dem mit 50 bis 90 mbar sehr niedrigen CO₂-Partialdruck im Abgas eines IGCC-Kraftwerkes gegenüber einem konventionellen Dampfkraftwerk mit ca. 140 mbar [SCH13].
- b) Der Oxyfuel-Prozess zeichnet sich durch eine Verbrennung des Brennstoffes mit möglichst reinem Sauerstoff aus. Aufgrund der sehr vollständig ablaufenden Verbrennung führt dies zu einem Abgas, das im Wesentlichen aus CO₂ und Wasserdampf besteht. Durch Auskondensieren des Wasserdampfes wird dann ein sehr CO₂-reicher Abgasstrom erhalten. Die Bereitstellung von großen Mengen reinem Sauerstoff für die Verbrennung ist jedoch aufwendig und teuer [SCH13].
- c) Beim Pre-Combustion erfolgt die Abtrennung von CO₂ aus dem gereinigten Synthesegas vor dem Gasturbinenprozess. Durch die Zugabe von Wasserdampf zum Synthesegas wird mit Hilfe der CO-Shift-Reaktion das CO zu CO₂ und weiterem H₂

umgesetzt. Das so entstandene CO_2 wird dann vom H_2 abgetrennt. Klassische verfahren zur CO_2 -Abtrennung stellen die physikalische oder chemische Wäsche sowie die Druckwechseladsorption dar. Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Verwendung von Gastrennmembranen. Dazu können prinzipiell sowohl CO_2 - als auch H_2 -selektive Membranen verwendet werden. Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch ein stark vereinfachtes IGCC-Kraftwerk mit integriertem Pre-Combustion-Prozess.

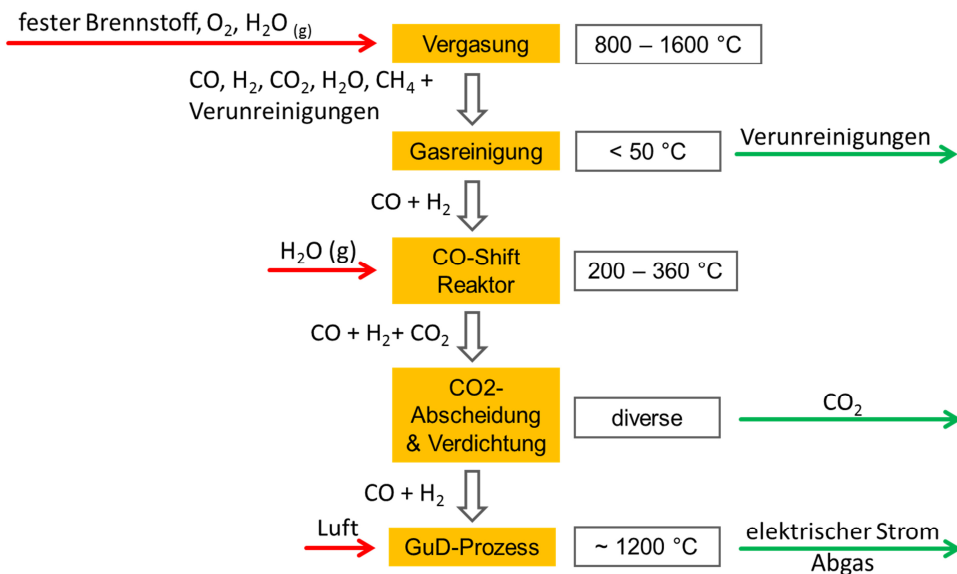


Abbildung 2.2: Stark vereinfachter schematischer Aufbau eines IGCC-Kraftwerkes mit integriertem Pre-Combustion-Capture.

Effizienzverluste durch die CO_2 -Abtrennung

Die Abtrennung von CO_2 in Vergasungskraftwerken auf Basis von Biomasse oder Kohle ist grundsätzlich immer mit Wirkungsgradverlusten verbunden. Franz vergleicht die Wirkungsgradverluste verschiedener CO_2 -Abtrenn-Prozesse mit einem IGCC-Kraftwerk ohne CO_2 -Abtrennung, das einen Wirkungsgrad von 47 % aufweist [FRA12]. Dabei zeigt sich, dass bei einer Abscheidung von 90 % CO_2 mittels physikalischer Wäsche ein Wirkungsgradverlust von etwa 10 %-Punkten auftritt. Eine Abtrennung mit CO_2 -selektiven Polymermembranen erfordert eine Mindestselektivität von CO_2 zu H_2 von 150, um eine Abscheidung von 90 % CO_2 zu erreichen. Für eine Selektivität in diesem Bereich ergibt sich auch hier ein Wirkungsgradverlust von ca. 10 %-Punkten. Eine simulierte Abscheidung von 90 % CO_2 mit Hilfe von

H₂-selektiven mikroporösen Membranen reduziert den Wirkungsgradverlust auf 8,6 %-Punkte. Das beste Ergebnis zeigt die Integration von CO-Shift-Reaktion und H₂-Abscheidung in einem CO-Shift-Membranreaktor mit einem Wirkungsgradverlust von lediglich 5,9 %-Punkten. Tabelle 2.1 zeigt die Wirkungsgradverluste und die Stromgestehungskosten für die verschiedenen IGCC-Kraftwerke. Als Stromgestehungskosten werden die Kosten bezeichnet, die entstehen, wenn eine Energieumwandlung aus einer Energieform in elektrischen Strom erfolgt. Sie setzen sich aus den Kapitalkosten, den fixen sowie den variablen Betriebskosten, den Brennstoffkosten und der angestrebten Kapitalverzinsung über den Betriebszeitraum zusammen [KOS13]. Dabei wird in der diskutierten Arbeit ein CO₂-Zertifikatspreis von 30 €/t angenommen.

Tabelle 2.1: Übersicht einiger Parameter bei der CO₂-Abtrennung mit verschiedenen Konzepten.

CO ₂ -Abtrenn-Verfahren	Wirkungsgrad- verlust η / %-Punkten	Stromgestehungs- kosten / €/MWh
keine CO ₂ -Abtrennung	0	67
physikalische Wäsche	10	61
CO ₂ -selektive Membran	10	58
H ₂ -selektive Membran	8,6	59
CO-Shift-Membranreaktor	5,9	57

Ein Vergleich der Stromgestehungskosten zeigt, dass das IGCC-Kraftwerk mit dem CO-Shift-Membranreaktor trotz des Wirkungsgradverlustes durch die CO₂-Abtrennung gegenüber dem IGCC ohne Abtrennung mit 57 €/MWh die niedrigsten Stromgestehungskosten aufweist. Der Einsatz eines CO-Shift-Membranreaktors stellt somit auch unter wirtschaftlichen Aspekten eine sehr interessante Möglichkeit dar.

Schiebahn berichtet über die Zusammensetzung der Wirkungsgradverluste von insgesamt 9,6 %-Punkten, die durch das Pre-Combustion-Capture mittels physikalischer Selexol-Wäsche entstehen [SCH13]. Dabei ist die CO-Shift-Reaktion mit 43 % für den größten Teil des Effizienzverlustes verantwortlich. Die Abbildung 2.3 zeigt die verschiedenen Anteile aller beteiligten Komponenten.

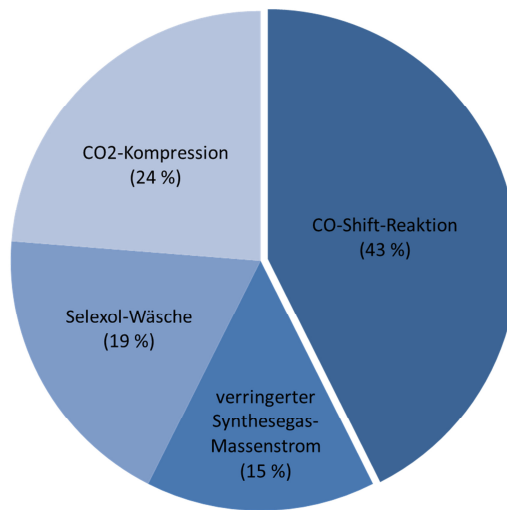


Abbildung 2.3: Zusammensetzung der Wirkungsgradverluste bei einer CO₂-Abtrennung mittels Selexol-Wäsche beim Pre-Combustion-Prozess in einem IGCC-Kraftwerk. [SCH13]

Die Ursachen für den hohen Wirkungsgradverlust durch die CO-Shift-Reaktion sind laut Schiebahn zum einen ein erhöhter Dampfbedarf sowie eine Minderung des Heizwertes des Synthesegases durch den exothermen Charakter der Reaktion. Mit 24 % liegt die nach der Abtrennung notwendige Kompression des CO₂ an zweiter Stelle. Weitere Verluste treten durch den Energiebedarf der Selexol-Wäsche (19 %) sowie einen verringerten Massenstrom des Synthesegases (15 %) auf. Auch diese Ergebnisse sprechen für eine erforderliche Verbesserung an der Stelle der CO-Shift-Reaktion, wie sie durch eine Kombination mit der CO₂-Abtrennung in einem CO-Shift-Membranreaktor erreicht werden kann [SCH13].

2.2 CO-Shift-Membranreaktor

In einem CO-Shift-Membranreaktor werden die beiden Prozessschritte der CO-Shift-Reaktion und die anschließende Gastrennung zur Separation von CO₂ zu einem Schritt vereint. Es gibt verschiedene Konzepte für die Auslegung eines CO-Shift-Membranreaktors, die hier jedoch nicht im Einzelnen erläutert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein katalytischer CO-Shift-Membranreaktor mit einer H₂-selektiven Membran im sogenannten 4-End-Betrieb betrachtet (Abbildung 2.4).

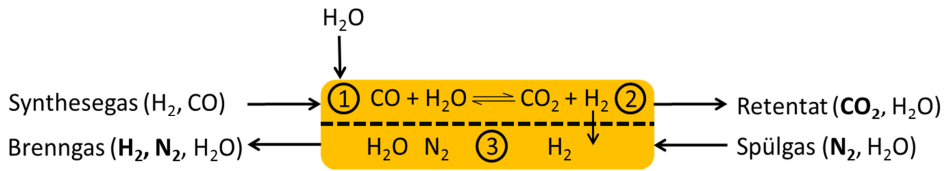


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des Membranreaktors im 4-End-Betrieb.

Im 4-End-Betrieb wird das durch die Membran permeierte Gas (Permeat) mit Hilfe eines Spülgases (Sweepgas) abtransportiert. Dieser Betrieb bietet sich bei Verwendung einer H_2 -selektiven Membran in einem IGCC an, da das Brenngas für den darauf folgenden Gasturbinenprozess ohnehin verdünnt werden muss [SCH13]. Im alternativen 3-End-Betrieb wird das Permeat abgesaugt. In beiden Fällen wird durch die Absenkung des H_2 -Partialdruckes auf der Permeatseite die Triebkraft des Gastransportes durch die Membran erhöht. Die Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Integration eines katalytischen CO-Shift-Membran-Reaktors in den Pre-Combustion-Prozess eines IGCC-Kraftwerkes.

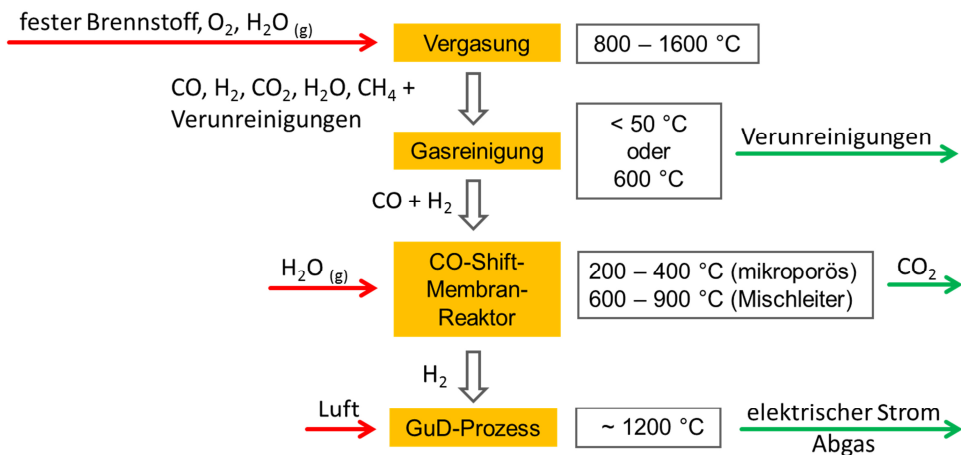


Abbildung 2.5: Stark vereinfachter Aufbau eines IGCC-Kraftwerkes mit CO-Shift-Membranreaktor.

CO-Konversion

Die Konversion von CO zu CO₂ erfolgt beim Pre-Combustion-Prozess in einem IGCC mit Hilfe der CO-Shift-Reaktion. Diese Reaktion, auch Wassergas-Shift-Reaktion genannt, ist eine reversible, chemische Reaktion von Wasserdampf mit CO zu H₂ und CO₂ (Gl. 2.1).



Die Reaktion ist aufgrund ihres exothermen Charakters bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch begünstigt, jedoch kinetisch gehemmt und läuft daher nur sehr langsam ab. Aus diesem Grund wird sie industriell in der Regel katalysatorvermittelt in einem Temperaturbereich von 190 °C bis 360 °C durchgeführt. Ab einer Temperatur von 950 °C läuft sie laut Literatur auch ohne Katalysator mit einer hohen Geschwindigkeit selbstständig ab [FRA12], darunter führt die Verwendung eines Katalysators jedoch zu einer signifikanten Steigerung des Umsatzes und ist somit sinnvoll.

Für das Erreichen eines möglichst vollständigen Umsatzes wird die CO-Shift-Reaktion industriell in einem zweistufigen Prozess durchgeführt. Dort wird zunächst bei 300 °C bis 360 °C in einem sogenannten Hochtemperatur-Shift (HT-Shift) mit Hilfe eines Katalysators wie z.B. Fe/Cr-Oxid ein großer Umsatz erzielt. Bei dem darauf folgenden Niedertemperatur-Shift (LT-Shift) bei 190 °C bis 230 °C, kann der CO-Gehalt im Gasstrom auf unter 4 Vol-% gesenkt werden.

Im Gegensatz dazu ermöglicht die kontinuierliche Entfernung von H₂ in einem CO-Shift-Membranreaktor einen einstufigen Prozess, auch bei Temperaturen über 360 °C. Durch die Abtrennung von H₂ wird kontinuierlich ein Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wodurch nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von *Le Chatelier* das Gleichgewicht der CO-Shift-Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben wird. Dies führt dazu, dass auch bei hohen Temperaturen ein hoher Umsatz von CO und H₂O zu CO₂ und H₂ erreicht werden kann. Ein Betrieb des Reaktors bei hohen Temperaturen von 600 °C bis 900 °C bietet in Kombination mit einer Heißgasreinigung gegenüber einem Betrieb bei niedrigeren Temperaturen den großen Vorteil, dass die Temperaturunterschiede zwischen der Vergasung und dem Eintritt in die Gasturbine wesentlich geringer sind (Abbildung 2.6) und somit weniger Energie zur Kühlung und anschließenden Aufheizung des Prozessgases benötigt wird.

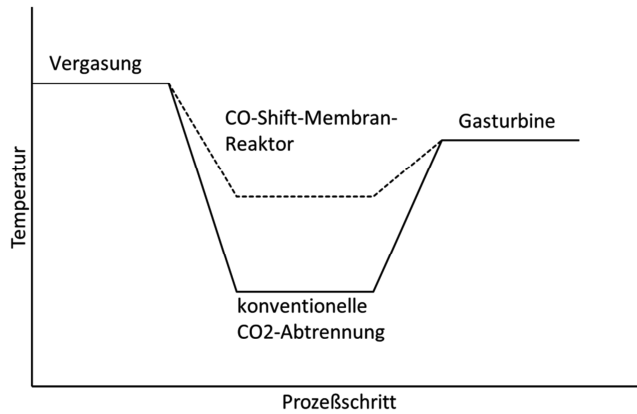


Abbildung 2.6: Schematisches Temperaturprofil des IGCC-Prozesses mit verschiedenen Möglichkeiten der CO_2 -Abtrennung.

Geometrie des katalytischen CO-Shift-Membranreaktors

Für den späteren Einsatz im Membranreaktor kommen prinzipiell planare und tubulare Membran-Systeme in Frage. Im Rahmen dieser Arbeit und der in enger Zusammenarbeit angefertigten Dissertation von E. Forster (IEK-2) wird für protonisch-elektronisch leitende (mischleitende) Membranen die Entwicklung eines planaren Systems angestrebt, da aufgrund des derzeitigen Standes der Technik lediglich planare Proben in ausreichend guter und reproduzierbarer Qualität hergestellt werden können.

Für einen hohen H_2 -Fluss durch eine mischleitende Membran ist eine gute protonische und elektronische Leitfähigkeit erforderlich. Darüber hinaus kann der H_2 -Fluss aber bis zu einem gewissen Grad auch durch Reduktion der Membrandicke gesteigert werden[WAG73]. Dies geht aus der Wagner-Gleichung (Gl. 2.2) hervor, die unter anderem auch die Abhängigkeit des H_2 -Flusses von der Dicke der Membran beschreibt:

$$j_{\text{H}_2} = - \frac{1}{\left(1 + \frac{2L_c}{L}\right)} \frac{RT}{16 \cdot F^2 \cdot L} \int_{\ln p'_{\text{H}_2}}^{\ln p_{\text{H}_2}} \sigma_{\text{amb}} \cdot d \ln p_{\text{H}_2} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Hier ist j_{H_2} der H_2 -Fluss, L die Membrandicke, L_c die charakteristische Membrandicke und σ_{amb} die ambipolare Leitfähigkeit. R ist die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday-Konstante. Unterhalb der charakteristischen Membrandicke L_c sind zunehmend Oberflächenaustauschreaktionen für die Geschwindigkeit des H_2 -Flusses durch die Membran verantwortlich [GEL92].

Typische Schichtdicken für mischleitende keramische Membranen können etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ betragen [MEN13]. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität von Schichten mit Dicken in dieser Größenordnung wird in der Regel ein stabilisierendes Substrat eingesetzt. Dieses muss eine stabile aber poröse Struktur aufweisen, um den Gastransport zur Membran möglichst wenig zu beeinträchtigen. Typische Dicken können bei $300\text{ }\mu\text{m}$ liegen [MEN13]. Ein ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient von Membran- und Substrat-Material ist wichtig, um mechanische Spannungen und daraus resultierende Schäden am System zu vermeiden. Die Abbildung 2.7 zeigt den planaren Aufbau einer substratgeträgerten Membran mit einer aufliegenden Katalysatorschüttung.

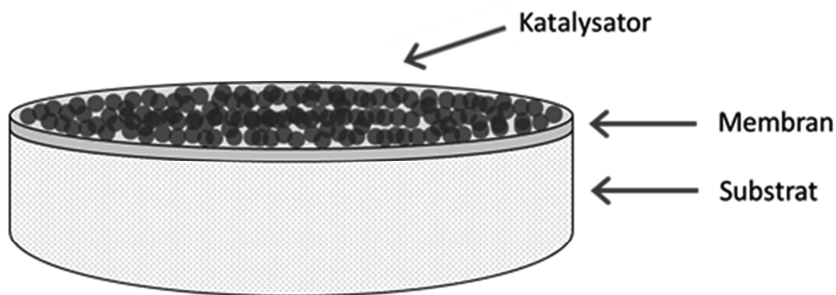


Abbildung 2.7: Aufbau eines planaren substratgeträgerten Membran-Katalysator-Systems.

Für die Auf- bzw. Einbringung des Katalysators in das System muss eine größtmögliche Kontaktfläche zum Gas gewährleistet werden, ohne dass dieser im Betrieb aus dem System ausgetragen wird. So kann er etwa als Granulat mit hoher spezifischer Oberfläche zum Einsatz kommen oder in Form einer porösen Schicht auf das Membranmaterial aufgebracht werden. Bei einem direkten Kontakt von Membran und Katalysator muss vorab die Kompatibilität der beiden Materialien sichergestellt werden. Dies bedeutet, dass die Materialien nicht miteinander reagieren und sich auch möglichst nicht gegenseitig beeinflussen sollen. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der Untersuchung der Kompatibilität von vielversprechenden Membran- und Katalysatormaterialien.

Es kann von Vorteil sein, den Katalysator direkt in ein poröses Substrat einzubringen. In der Literatur wird ein System aus $\text{SrCe}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ als Membranmaterial auf einem Substrat aus reinem SrCeO_3 mit NiO als Katalysator-Vorstufe beschrieben [LI09]. Das NiO wird dann unter reduzierenden Bedingungen zum katalytisch aktiven Ni reduziert, wobei durch die damit verbundene Volumenabnahme zusätzliche Porosität im Substrat entsteht. Bei der Verwen-

dung eines solchen Systems ist jedoch darauf zu achten, dass der Sauerstoffpartialdruck pO_2 unter den Anwendungsbedingungen ausreichend niedrig ist, damit es nicht zu einer Reoxidation von Ni zu NiO kommt. Diese führt einerseits zu einer Deaktivierung des Katalysators. Außerdem verläuft die Reoxidation unter Volumenzunahme bezogen auf das Volumen vor der Reduktion [MAL05]. Aufgrund dessen kommt es im Material zu mechanischen Spannungen, die zu Schäden führen können.

2.3 CO-Shift-Katalysatoren

Für die zukünftige Anwendung in einem katalytischen CO-Shift-Membranreaktor eines IGCC-Kraftwerkes müssen die verwendeten Katalysatoren hohe Anforderungen erfüllen. So müssen sie beim Betrieb des Reaktors mit mischleitenden Membranen bei 600 °C bis 900 °C eine gute thermochemische Stabilität aufweisen. Die Stabilität sollte auch in Anwesenheit von Verunreinigungen wie z.B. Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS), Alkaliverbindungen, Blausäure (HCN) und Ammoniak (NH_3) gewährleistet sein. Außerdem müssen die Materialien unter den Anwendungsbedingungen eine ausreichend hohe Aktivität besitzen und zudem selektiv arbeiten. Die Bildung von Nebenprodukten wie Methan und anderen Kohlenwasserstoffen ist dabei sehr unerwünscht. Ein weiteres Kriterium ist eine möglichst gute mikrostrukturelle Stabilität gegenüber Versinterung bei hohen Temperaturen. Große spezifische und auch reaktive Oberflächen sind für die Effizienz von Katalysatoren von großer Wichtigkeit. Durch das Auftreten von Sintervorgängen nimmt die Oberfläche ab und es kommt zu einer irreversiblen Deaktivierung.

Mechanismus der CO-Shift-Reaktion

Klassische Katalysatoren für den HT-Shift sind eisenbasierte Oxide mit stabilisierenden Zusätzen weiterer Metalle wie Chrom und Kupfer. Die katalytisch aktive Form ist hier das Fe^{2+} . Bei der Katalyse über den Mechanismus der direkten Oxidation werden Kationen benötigt, die zu einem schnellen Valenzwechsel fähig sind [NEW80]. Zu beachten ist bei diesen Katalysatoren, dass sie zunächst inaktiv, z.B. als $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ eingesetzt werden. Beim Anfahren des Prozesses findet dann aufgrund der reduzierenden Bedingungen eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} statt.

Für die mittels eisenbasierter Katalysatoren durchgeführte CO-Shift-Reaktion werden in der Literatur verschiedene Mechanismen beschrieben. Hier wird jedoch nur der regenerative Mechanismus über eine direkte Oxidation von Sauerstoff näher betrachtet. Rethwisch *et al.* nehmen an, dass bei Verwendung von Magnetit-Katalysatoren (Fe_3O_4) die Reaktion bevorzugt nach diesem Mechanismus abläuft [RET86]. Die Anwesenheit von Oberflächenkationen, die ihre Oxidationsstufe ändern können, begünstigt den regenerativen

Mechanismus. Der schnelle Valenzwechsel von Elektronen zwischen Fe^{2+} und dem Fe^{3+} auf den Oktaederplätzen des Fe_3O_4 -Spinells scheint hierfür verantwortlich zu sein [RET86].

Durch die Bildung von H_2 wird zunächst die aktive Oberfläche (im Folgenden als * gekennzeichnet) durch den Sauerstoff des Wassers oxidiert. Im Anschluss daran regeneriert CO diese oxidierte Oberfläche durch Reduktion zum CO_2 (Abbildung 2.8) [NEW80].

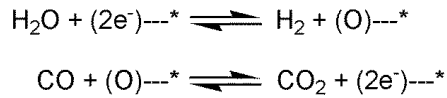


Abbildung 2.8: Regenerativer Mechanismus der CO-Shift-Reaktion.

Auswahl von CO-Shift-Katalysatoren

Da die CO-Shift-Reaktion aufgrund der thermodynamisch ungünstigen Lage üblicherweise nicht bei Temperaturen über 400 °C durchgeführt wird, gibt es dazu in der Literatur kaum Informationen. In Tabelle 2.2 sind die Ergebnisse einer Literaturstudie zu CO-Shift-Katalysatoren zusammengefasst. Die in der Tabelle fett markierten Katalysatorsysteme sind prinzipiell von Interesse für die geplante Anwendung in einem CO-Shift-Membranreaktor.

Tabelle 2.2: Literaturstudie zu potentiell geeigneten Katalysatormaterialien.

Katalysator	Vorteile	Nachteile	Literatur
(Cu/Zn/Al)-Oxide	- gute Aktivität beim LT-Shift	- irreversible Deaktivierung durch Schwefel	[YAC10], [LAD03]
Pt-CeO ₂	- sehr aktiv	- produziert Methan, teuer	[LAD03], [YAC10]
Pt/Ru/Fe-Oxid	- sehr aktiv um 250 °C	- Methanisierung ab 300 °C, teuer	[YAC10]
Pt/Fe-Oxid	- sehr selektiv	- wenig aktiv, teuer	[YAC10]
Pt/RuRh/Co/Fe-Oxid	- sehr aktiv für HTS - sehr selektiv	- teuer	[YAC10]
(Fe/Cr/Al)-Oxide	- effizient bei 400°C	- unter 400°C schneller Rückgang der Aktivität	[YAC10]
MoS ₂ mit Co dotiert	- schwefeltolerant	- empfindlich gegenüber Oxidation - benötigt Schwefel im Feedgas	[EDE02], [HIG08]
La₂O₃S, Pr₂O₃S	- schwefeltolerant bis 700 ppmv	- ab 500 °C inverse CO-Shift-Reaktion	[VAL11]
(Fe/Cr/Cu)-Oxide	- schwefeltolerant bis 100 ppmv - sehr selektiv und temperaturstabil bis min. 500 °C	- bei T >> 500 °C evtl. Deaktivierung durch Sinterung	[HIG08], [LAD03]
Mo₂C	- schwefeltolerant - sehr aktiv - gute thermochemische Stabilität - selektiv bezüglich Methanbildung	- Oxidation zu MoO ₃	[PAT00]

Erklärung: Fett markierte Katalysatoren bzw. Katalysator-Systeme sind für die geplante Anwendung prinzipiell von Interesse.

Eine systematische, experimentelle Überprüfung der Eignung dieser Katalysatoren wird dadurch erschwert, dass insgesamt nur sehr wenige CO-Shift-Katalysatoren kommerziell

vertrieben werden. Selbst diese sind in verhältnismäßig geringen Mengen (< 1 t) für Forschungszwecke nur sehr schwer zu erhalten. Ein weiteres Problem stellt die Geheimhaltung der Rezepturen und ein Verbot der genauen Analyse dar. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher ausgewählte Katalysatoren der vielversprechendsten Systeme selbst synthetisiert und auf ihre Eignung geprüft. Die Wahl fiel dazu einerseits auf das System Fe/Cr/Cu. Ladebeck *et al.* beschreiben, dass viele klassische industrielle Hochtemperatur-Shift-Katalysatoren auf Eisen basieren [LAD03]. Vorteile sind dabei die Langlebigkeit und die thermische Stabilität bis mindestens $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie eine gute Toleranz gegenüber Katalysatorgiften wie Methan und Schwefel bis mindestens 100 ppmv. Zum anderen weisen sie auch bei einem geringen Verhältnis von Wasserdampf zu CO eine hohe Selektivität gegenüber der Bildung von Kohlenwasserstoffen auf. Kommerzielle Katalysatoren enthalten neben Fe_2O_3 oft etwa 8 bis 12 Gew.-% Cr_2O_3 und kleine Mengen Kupfer, um die Aktivität sowie die Selektivität zu erhöhen. Für den geplanten Einsatz bei Temperaturen von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist hier jedoch eine mögliche Versinterung zu berücksichtigen [HIG08].

Es werden drei verschiedene Verbindungen synthetisiert. Reines, kommerziell erworbenes Fe_2O_3 dient als Referenzkatalysator, um Unterschiede durch die Zugabe von Cr und Cu zu analysieren. Dieser wird im Folgenden als 100Fe bezeichnet. Des Weiteren wird eine selbst hergestellte Mischung aus 86,3 Gew.-% Fe_2O_3 und 13,7 Gew.-% Cr_2O_3 (86Fe14Cr) eingesetzt. Newsome *et al.* berichten über eine Stabilisierung des Fe_3O_4 -Spinells gegenüber Sinterung und einer damit einhergehenden Aktivitätssteigerung des Katalysators durch Zugabe von Cr_2O_3 [NEW80]. Die optimale Cr_2O_3 -Konzentration beträgt dabei 14 Gew.-% und ist zugleich die maximal lösliche Menge. Die dritte Verbindung ist eine Mischung aus 87,8 Gew.-% Fe_2O_3 , 9,87 Gew.-% Cr_2O_3 und 2,39 Gew.-% CuO (88Fe10Cr2Cu). Die Zugabe von Cu führt zu einer weiteren Steigerung der Aktivität von Fe-Cr-Katalysatoren. Zum einen stabilisiert es den Katalysator gegenüber Reduktion durch hohe CO-Partialdrücke, was zu einer Toleranz von höheren CO-Konzentrationen führt [RHO03]. Außerdem berichten Rhodes *et al.* auch von einer Absenkung der Aktivierungsenergie durch die Zugabe von CuO [RHO02].

Als Alternative zu dem (Fe/Cr/Cu)-Oxid-System wird auch kommerzielles Mo_2C untersucht. J. Patt *et al.* beschreiben Mo_2C als einen sehr aktiven, thermochemisch stabilen und schwefel-toleranten Katalysator [PAT00]. Auch nach 48 h wurde keine Methanbildung detektiert. Zu

berücksichtigen ist jedoch eine mögliche Oxidation von Mo_2C zu MoO_3 bei entsprechend hohen $p\text{O}_2$.

2.4 Membranmaterialien

Für den Einsatz in einem CO-Shift-Membranreaktor stehen prinzipiell verschiedene H_2 -selektive Membrantypen zur Auswahl. Der Einsatz in einem IGCC-Kraftwerk stellt jedoch sehr hohe Anforderungen an die verwendeten Membranmaterialien. Diese müssen einerseits eine hohe Selektivität bezüglich H_2 gegenüber den anderen anwesenden Gasen, wie z.B. CO_2 , aufweisen. Außerdem ist ein möglichst hoher H_2 -Fluss durch die Membran erforderlich, da die Größe der benötigten Membranfläche ansonsten schwer zu realisieren ist.

Die Bedingungen im Kraftwerk erfordern auch ein hohes Maß an thermochemischer und mechanischer Stabilität. Die Gasatmosphäre am Reaktoreingang des späteren CO-Shift-Membranreaktors enthält sehr viel Wasserdampf, was zu einer unerwünschten Bildung von Hydroxiden führen kann. Die Gasatmosphäre am Reaktorausgang enthält große Mengen an CO_2 , wodurch die Bildung von unerwünschten Carbonaten gefördert wird. Außerdem ist die Anwesenheit von Verunreinigungen wie Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS), Alkaliverbindungen, Blausäure (HCN) und Ammoniak (NH_3), die bei der Gasreinigung nicht vollständig entfernt werden konnten, zu berücksichtigen.

Es gibt bereits verschiedene Materialien, die als H_2 -Transportmembranen für unterschiedliche Anwendungen verwendet werden. Die jeweilige Eignung hängt dabei immer von den Anforderungen, wie etwa den vorherrschenden Gasatmosphären und Temperaturen, ab. Membranen aus Edelmetallen wie Palladium und ihre Legierungen, wie Pd-Ag, sind technisch bereits so weit entwickelt, dass sie als Membranmaterialien für die H_2 -Abtrennung und für die Aufreinigung von H_2 bis zu einer Temperatur von 500 °C eingesetzt werden. Der so erhaltene Wasserstoff besitzt eine hohe Reinheit von mehr als 99 % und stellt eine Alternative zu Abtrennmethoden wie der Druckwechseladsorption (PSA) und der kryogenen Destillation dar [PHA06]. Einer der großen Nachteile von Pd-basierten Membranen ist jedoch ihre Instabilität gegenüber CO_2 - und schwefelhaltigen Atmosphären. Deren Anwesenheit führt zu Versprödung und Vergiftung der Membranen [COS09].

Polymermembranen sind für H_2 -Trennaufgaben bis zu einer Temperatur von 100 °C sehr attraktiv [COL03]. Diese werden bereits in großem Maßstab in geeigneter Qualität

hergestellt [CZY10]. Ihre relativ niedrige Selektivität bezüglich H_2 und ihre geringe thermische und chemische Stabilität sind jedoch von Nachteil für viele Anwendungen [PHA06].

Materialien mit protonisch-elektronischer Leitfähigkeit (Mischleiter) sind sehr beständige Hochleistungskeramiken für eine Abtrennung von H_2 aus einem Gasgemisch bei hohen Temperaturen im Bereich von 600 °C bis 900 °C. Auf diesem Gebiet wurde bereits demonstriert, dass diese Materialien sehr vielversprechende Eigenschaften bezüglich der Stabilität unter CO_2 -haltigen Bedingungen, wie etwa in einem IGCC-Kraftwerk, besitzen [ESC12]. Als Alternative dazu werden für den Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C im Rahmen dieser Arbeit auch mikroporöse SiO_2 -Membranen betrachtet.

Protonisch-elektronisch leitende Materialien

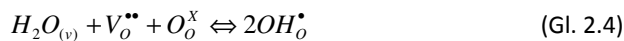
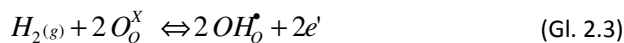
Der Transport von H_2 durch eine protonisch-elektronisch leitende Membran erfolgt durch Wanderung von Protonen durch das Kristallgitter eines gasdichten Festkörpers [TEL07]. Die Triebkraft ist ein Unterschied der Wasserstoff-Partialdrücke auf der Feed- und der Sweepseite der Membran. Der Einsatzbereich von protonisch-elektronisch leitenden (mischleitenden) Membranen liegt bei 600 °C bis 900 °C. Oxidkeramiken wie $SrCeO_3$ und $BaCeO_3$ mit Perowskit-Struktur [IWA84] und Ln_6WO_{12} mit einer Defekt-Fluorit-Struktur [ESC09] sind dabei von besonders großem Interesse. Substituierte Bariumcerate sind gegenüber CO_2 -haltigen Atmosphären weniger stabil als entsprechende zirkoniumreichen Verbindungen [RIC09] [KRE03]. Gerade die cerreichen Verbindungen besitzen jedoch gegenüber den zirkoniumreichen Zusammensetzungen höhere Gesamtleitfähigkeiten ($BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\delta}$ $2,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 900 °C in reinem H_2 [MEU10]) und damit potenziell auch einen höheren H_2 -Fluss durch die Membran. Eine gute spezifische Leitfähigkeit ist neben der Membrandicke Voraussetzung für einen hohen H_2 -Fluss durch ein Membranmaterial. Die Leitfähigkeit im Korninneren (Bulkleitfähigkeit) von Bariumzirkonaten ist sehr gut, allerdings weisen diese niedrigere Korngrenzenleitfähigkeiten auf. Die Protonenleitfähigkeit wird an den Korngrenzen durch das Auftreten von Raumladungszonen gehemmt [SHI11]. Die Entstehung der Raumladungszonen ist laut Shirpor *et al.* auf einen strukturell bedingten Unterschied der Defektbildungsenergien zwischen dem Korninneren und der Korngrenze zurückzuführen. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass mit steigendem Zirkonium-

und sinkendem Ceranteil die thermochemische Stabilität auf Kosten der Gesamtleitfähigkeit zunimmt.

Im Allgemeinen ist die Stabilität von Mischleitern, einschließlich $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$, gegenüber CO_2 -haltigen Atmosphären thermodynamisch bestimmt und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Ursache dafür ist die mit zunehmender Temperatur abnehmende Stabilität der sich exotherm bildenden Carbonate, die mitunter bis zu einer Temperatur von 800 °C stabil sein können.

Transport von H_2 durch mischleitende Membranen

Die Gleichungen 2.3 und 2.4 beschreiben anhand der Kröger-Vink-Notation in sogenannten quasi-chemischen Reaktionsgleichungen [KRÖ56] den Einbau von H_2 und H_2O in das Kristallgitter eines Oxides mit Sauerstoff-Leerstellen:



Für den Transport von H_2 durch das Kristallgitter eines mischleitenden Festkörpers werden zwei unterschiedliche Mechanismen beschrieben. Bei niedrigeren Temperaturen herrscht ein freier Transport von Protonen über stationäre Sauerstoffatome vor. Dieser Mechanismus ähnelt dem Grotthuss-Mechanismus, bei dem ein Proton entlang einer Kette von Wassermolekülen von einem Sauerstoffatom zum nächsten springt. Grotthuss hat diesen Mechanismus im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit von Wasser beschrieben [GRO06].

Bei höheren Temperaturen überwiegt aufgrund der zunehmenden Mobilität der Sauerstoffatome im Kristallgitter ein sogenannter **Vehicle-Mechanismus**. Dabei wandert ein Proton kovalent gebunden an ein Sauerstoffatom mit diesem zusammen als positiv geladene OH-Spezies ($\text{OH}_\text{O}^\bullet$) durch das Kristallgitter. Um eine Ladungspolarisation durch das Wandern von positiv geladenen Spezies auszugleichen, diffundieren Sauerstoffatome (O_O^\times) und bei einem Mischleiter ebenfalls Elektronenlöcher (h^\cdot) in die entgegengesetzte Richtung [KRE96]. In Abbildung 2.9 ist der Transport von H_2 durch eine mischleitende Membran schematisch dargestellt.

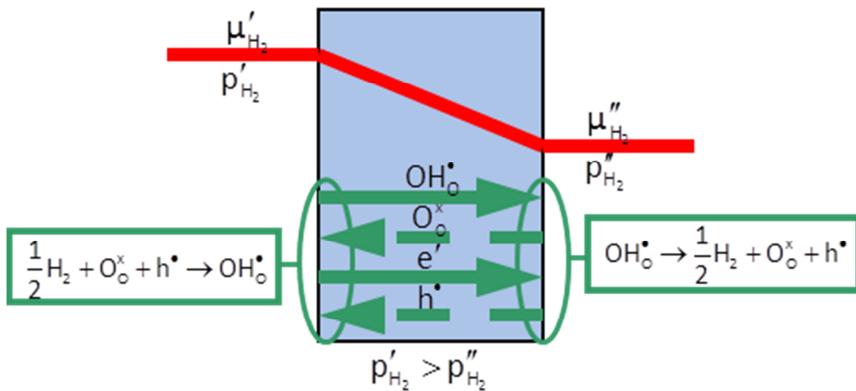


Abbildung 2.9: H₂-Transport durch eine mischleitende Membran [SCH11].

Die oben beschriebenen Transportmechanismen führen für die mischleitenden Membranmaterialien zu einer absoluten Selektivität von H₂ gegenüber CO₂, was verglichen mit anderen Membrantypen ein großer Vorteil ist.

Verbindungen des Typs BaCe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} sind bereits als reine Protonenleiter ohne elektronische Leitfähigkeit bekannt [BAR08]. Durch gezieltes Einbringen von elektronischer Leitfähigkeit kann hier ein protonisch-elektronischer Leiter erzeugt werden. Es ist denkbar, dass dies im Fall der Bariumzirkonate BaCe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} mit perowskitischer ABO₃-Struktur durch Dotierung bzw. Substitution der vierwertig vorliegenden B-Kationen Zr⁴⁺ und Ce⁴⁺, durch dreiwertige B-Kationen wie Yb³⁺ erreicht werden kann.

Für diese Arbeit wurden verschiedene mischleitende Materialien ausgewählt. Zum einen fiel die Wahl auf La_{5,5}WO_{12-δ}, da dieses bereits intensiv bezüglich der Mischleitfähigkeit und des H₂-Flusses untersucht wurde [SEE13b] und sehr vielversprechende Ergebnisse zeigt. Darüber hinaus gibt es bereits einige Daten zur mechanischen und chemischen Stabilität in CO₂- und schwefelhaltigen Atmosphären [ESC13], die ebenfalls vielversprechend sind. Vor allem rhenium-substituierte Lanthanwolframate zeigen, wie in der Literatur beschrieben [ESC13], sehr vielversprechende H₂-Flüsse. Für generelle Stabilitätsuntersuchungen wurde hier jedoch das unsubstituierte La_{5,5}WO_{12-δ} ausgewählt.

Außerdem wurde zunächst das substituierte Bariumzirkonat BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} ausgewählt. Dieses wird in der Literatur als vielversprechender Kompromiss zwischen guter Gesamtleitfähigkeit und guter chemischer Stabilität in CO₂-haltigen Atmosphären beschrie-

ben [BAR08]. Die Gesamtleitfähigkeit wurde bei 500 °C in einer Atmosphäre aus feuchtem Ar mit 5 Vol.-% H₂ gemessen und lag mit $5,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm verglichen mit anderen Literaturdaten in einem vielversprechenden Bereich für die geplante Anwendung. Eine direkte Umrechnung der benötigten Leitfähigkeit in einen H₂-Fluss ist von vielen Faktoren abhängig und die Berechnung daher nicht trivial. Eine Abschätzung hat ergeben, dass ein Fluss von $3,24 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei einer Membranfläche von 50.000 m^2 benötigt wird, um den entstehenden Wasserstoff in einem Kraftwerk mit einer Leistung von 250 MW abzutrennen. Die genaue Rechnung mit den verwendeten Parametern befindet sich im Anhang.

Mikroporöse Membranmaterialien

Im Gegensatz zu den mischleitenden Membranen erfolgt der H₂-Transport durch eine mikroporöse Membran über sogenannte Mikroporen (3 Å bis 10 Å) mit einem Durchmesser im Bereich der kinetischen Größe von Gasmolekülen [MEL07]. Die Triebkraft des H₂-Transportes besteht wie bei den mischleitenden Membranen auch hier in einem Unterschied der Wasserstoff-Partialdrücke auf der Feed- und der Sweepseite der Membran. Für die Gastrennung ist hauptsächlich der Molekularsieb-Effekt verantwortlich. Die Trennung über ein Molsieb erfolgt aus dem Grund, dass die Membran nur für Moleküle bis zu einem bestimmten Durchmesser permeabel ist (Abbildung 2.10).

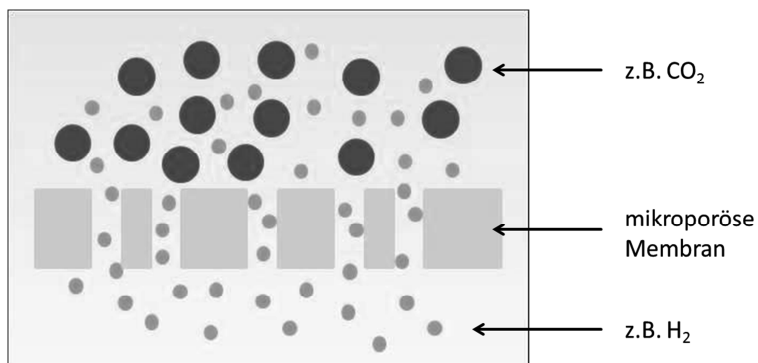


Abbildung 2.10: Schema des Gastransportes durch eine mikroporöse Membran.

Bei größeren Poren mit einem Durchmesser von mehr als 10 Å spielen auch Adsorptionseffekte eine Rolle. Liegt die Porengröße zwischen 10 Å und 200 Å, so tritt daneben auch die sogenannte Knudsen-Diffusion auf. Neben amorphen, mikroporösen Materialien wie dem

SiO_2 gibt es auch kristalline Materialien wie die Zeolithe mit mikroporöser Struktur. Die Größe der Gasmoleküle bzw. -atome wird durch den kinetischen Gasdurchmesser beschrieben. Tabelle 2.3 zeigt die kinetischen Durchmesser verschiedener Gase und im Vergleich dazu ihre molekularen Massen [HAU10].

Tabelle 2.3: Kinetische Durchmesser und Molekülmassen ausgewählter Gase [HAU10].

	He	H ₂	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO	CH ₄
kinetischer Durchmesser / Å	2,60	2,89	3,30	3,40	3,46	3,64	3,76	3,80
Molekülmasse / g mol⁻¹	4,00	2,02	44,0	40,0	32,0	28,0	28,0	16,0

Die Porengröße von amorphen SiO_2 -Membranen liegt bei etwa 3 Å, weshalb sie sich sehr gut für die Gastrennung von H₂ und CO₂ eignen. Der Temperaturbereich für den Einsatz liegt bei 200 °C bis 400 °C. Bei niedrigeren Temperaturen besteht die Möglichkeit, dass die Poren durch auskondensierendes Wasser zugesetzt werden. Bei einem Einsatz oberhalb von 400 °C setzen Kristallisationsprozesse des SiO_2 ein, die zu einer Verdichtung des Materials bzw. der Membran führen [HAU10].

Aufbau mikroporöser Membran-Systeme

Mikroporöse Membransysteme besitzen meist einen gradierten Aufbau aus einem makroporösen Träger (Substrat) mit einer mesoporösen Zwischenschicht, auf die eine dünne Funktionsschicht aufgebracht wird (Abbildung 2.11).

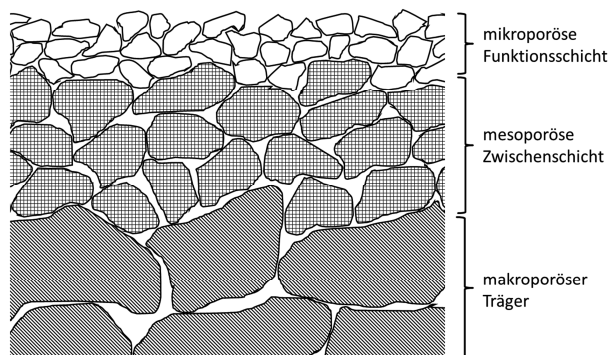


Abbildung 2.11: Gradiert Aufbau eines mikroporösen Membransystems. [HAU10].

Die Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über typische Materialien für die jeweiligen Schichten sowie deren Dicke, entsprechende Porengrößen und Herstellungsverfahren.

Tabelle 2.4: Materialien, Schichtdicken, Porengrößen und Herstellungsverfahren der verschiedenen Schichten für den Aufbau eines gradierten mikroporösen Membransystems [HAU10].

Schicht	Material	Schichtdicke	Poren	Herstellung
Träger (Substrat)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2	> 1 mm	makroporös (> 50 nm [*])	Extrusion (tubular), Foliengießen, Vakuumschlickerguß (planar)
Zwischenschicht	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2	0,5 – 10 μm	mesoporös (2 – 50 nm [*])	Tauchbeschichtung
Funktionsschicht (Membran)	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2	< 0,5 μm	mikroporös (< 2 nm [*])	Tauchbeschichtung

^{*}: nach IUPAC-Definition.

Der Träger bzw. das Substrat gibt dem Membransystem die nötige mechanische Stabilität. Auch dieses kann bereits einen gradierten Aufbau aufweisen. Keramische Substrate besitzen neben einer hohen Festigkeit und Härte auch eine gute Temperatur- und Verschleißbeständigkeit sowie gute chemische Stabilitäten gegenüber Säuren und Basen [HAU10].

Eine mesoporöse Zwischenschicht führt zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit, was sich günstig auf das Aufbringen einer möglichst defektfreien, flächendeckenden und homogenen Funktionsschicht auswirkt. Die Zwischenschicht realisiert auch eine Überbrückung der deutlich unterschiedlichen Porengrößen von Träger und Funktionsschicht [HAU10]. Das Aufbringen einer mikroporösen Funktionsschicht auf einen makroporösen Träger kann zu einer Infiltration der kleinen Partikel des Sols in die Zwischenräume des Trägers führen.

Die Funktionsschicht bzw. die Membran muss für einen erfolgreichen Einsatz als Gastrennmembran vor allem eine rissfreie und möglichst homogene, flächendeckende Struktur aufweisen. Wie bei den mischleitenden Membranen kann der H_2 -Fluss auch hier bis zu einem gewissen Grad durch eine Reduktion der Membrandicke gesteigert werden. Die reproduzierbare Herstellung von möglichst defektfreien Schichten von weniger als 0,5 μm ist

nicht trivial und sollte möglichst in einer staubfreien Umgebung, wie z.B. einem Reinraum, erfolgen.

Beurteilung der Eignung von mikroporösen SiO₂-Membranen für den Einsatz in einem katalytischen CO-Shift-Membranreaktor

Als eine mögliche Alternative zu den mischleitenden Membranen wird im Rahmen dieser Arbeit auch der Einsatz von mikroporösen SiO₂-Membranen diskutiert. Sol-Gel-basierte SiO₂-Membranen gelten als verhältnismäßig einfache und relativ kostengünstige Möglichkeit, um Systeme zur Gastrennung herzustellen [UHL10]. Zudem würden diese Membranen im katalytischen CO-Shift-Membranreaktor im Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C betrieben werden. Unter Vernachlässigung einer kontinuierlichen H₂-Abtrennung würde dies gegenüber einem Betrieb bei höheren Temperaturen den Vorteil bieten, dass die CO-Shift-Reaktion thermodynamisch günstiger verläuft. Bisher wurden keine hinreichenden Untersuchungen durchgeführt, um beurteilen zu können, ob die exergetischen Verluste, die durch das Abkühlen nach der Vergasung und das erneute Aufheizen vor der Verbrennung durch einen Betrieb des Membranreaktors im thermodynamisch günstigen Temperaturbereich kompensiert werden können. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, einen Betrieb des geplanten CO-Shift-Membranreaktors auch bei niedrigen Temperaturen von 200 °C bis 400 °C in Betracht zu ziehen.

Ein Vorteil gegenüber dem Stand der Technik von mischleitenden Membranmaterialien ist, dass die Herstellung von mikroporösen SiO₂-Membransystemen im Labormaßstab bereits prinzipiell möglich ist [HAU10]. Ein weiterer Vorteil eines Betriebs des Membranreaktors bei 200 °C bis 400 °C ist, dass dieser mit klassischen, handelsüblichen CO-Shift-Katalysatoren betrieben werden kann. Der Betrieb bei höheren Temperaturen erfordert dagegen eingehende Untersuchungen zur Eignung bereits vorhandener Katalysatoren und gegebenenfalls die Entwicklung neuer Materialien (siehe Abschnitt 4.2).

Eine Literaturstudie zum Einsatz mikroporöser SiO₂-Membranen für die Gastrennung von H₂ und CO₂ in feuchten Atmosphären hat jedoch ergeben, dass diese offensichtlich hydrothermal nicht stabil sind [DUK06]. Es ist bekannt, dass der Anteil an sogenannten Silanol-Gruppen (Si-OH) in einer SiO₂-Matrix sowohl für die Eigenschaften als Molekularsieb, als

auch für $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Wechselwirkungen verantwortlich ist [UHL10]. Bereits 1991 konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Wasserdampf zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche und einer Vergrößerung des Durchmessers von Sol-Gel-basierten, mesoporösen SiO_2 -Xerogelen (griech. *xēros* = trocken) führt [UHL10]. Die Untersuchung der hydrothermalen Stabilität von Sol-Gel-basierten, mikroporösen SiO_2 -Membranen zeigte ebenfalls einen deutlichen Rückgang der spezifischen Oberfläche mit einer einhergehenden Abnahme des Volumens der Mikroporen um 77 % [FOT95]. Es gilt mittlerweile als weithin akzeptiert, dass die hydrothermale Degradation auf eine Sorption von Wasser an der Oberfläche der SiO_2 -Membran mit einer darauf folgenden Reaktion zurückzuführen ist [UHL10]. Dabei werden Siloxan-Bindungen (Si-O-Si) unter Bildung von weiteren Silanol-Gruppen (Si-OH) aufgebrochen [MIC82]. Als Folge dessen wird SiO_2 innerhalb der Poren mobil und migriert naturgemäß an energetisch günstige Orte innerhalb der Struktur. Dies wiederum führt zu einer Aufweitung größerer Poren sowie einem Zusammenbruch kleiner Poren, was effektiv zu einer Zerstörung der Molekularsieb-Eigenschaften führt [UHL10]. In der Literatur werden verschiedene Ansätze beschrieben, um die hydrothermale Stabilität von SiO_2 -Membranen zu steigern.

Eine Möglichkeit ist die Hydrophobisierung der Oberflächen von Silica-Membranen [DUK06]. Dies kann zum Beispiel durch Einbringen kovalent gebundener organischer Methyl-Templates in die SiO_2 -Oberfläche realisiert werden [DUK06]. Die Selektivität bei der Gastrennung von derartig modifizierten Membranen ist jedoch niedriger als die Selektivität nicht modifizierter Membranen, weshalb ein effizienter Einsatz zur Abtrennung von H_2 aus CO und CO_2 -haltigen Gasen nicht möglich ist [DUK06]. Die hydrothermale Stabilität wird jedoch signifikant verbessert, wodurch der Einsatz dieser Membranen für die Pervaporation (membranbasierte Reinigung von Flüssigkeitsgemischen) von organischen Lösungsmitteln ermöglicht wird [CAM04].

Eine weitere Möglichkeit stellt die Verwendung von sogenannten Hybrid-Solen dar, in die Metalle wie Titan, Aluminium oder Zirkonium eingebracht werden. SiO_2 -Membranen die mit Hilfe solcher Sole hergestellt wurden, gelten als hydrophober als reine SiO_2 -Membranen und weisen eine höhere thermodynamische Stabilität auf. Das Einstellen einer definierten Porengröße der Membranen ist bei Verwendung von Solen mit nur schwach

elektronegativen Metallen bisher jedoch nicht in zufriedenstellender Qualität möglich [DUK06].

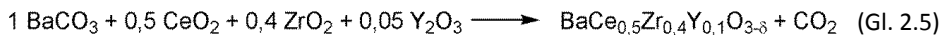
Im Hinblick auf die geplante Anwendung mit einer Anwesenheit von 51 Vol.-% Wasserdampf in der Gasatmosphäre am Reaktoreingang und insbesondere einem Betrieb des Reaktors unter Druck, erscheinen die verschiedenen Bestrebungen zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität von SiO_2 -Membranen nicht ausreichend. Aus diesem Grund werden mikroporöse SiO_2 -Membranen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Der Fokus bezüglich geeigneter Membranmaterialien liegt im Folgenden also auf der Verwendung von mischleitenden Membranmaterialien.

2.5 Auswahl von Herstellungsverfahren für Materialien und Probenkörper

2.5.1 Syntheserouten

Reaktionssintern

Das Reaktionssintern ist eine weit verbreitete Methode zur Synthese von polykristallinen Festkörpern, die sowohl im großen Maßstab in der Industrie als auch im Labormaßstab angewendet wird [SMA95]. Als allgemeines Beispiel für das Reaktionssintern unter Ausbildung einer neuen Phase dient hier die Herstellung von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, wie in Gl. 2.5 beschrieben.



Auf diese Weise werden auch andere Oxide wie Barium- und Strontiumtitanate, Bleizirkonate, sowie Silicate und Carbide hergestellt [TEL07]. Die Herstellung von substituierten Bariumzirkonaten wird ebenfalls in der Literatur beschrieben [RIC11].

Die Reaktion beginnt am Korn-Korn-Kontakt der Ausgangsmaterialien, daher ist der Einsatz von sehr gut homogenisierten Ausgangsmaterialien mit möglichst kleinen Partikeln vorteilhaft [TEL07]. Durch die Verwendung kleiner Partikel werden eine möglichst große reaktive Oberfläche sowie kurze Diffusionswege geschaffen [SMA95]. Je nach Art der an der Reaktion beteiligten Phasen wird zwischen einer Reaktion im festen und im flüssigen Zustand unterschieden, wobei auch fließende Übergänge möglich sind [TEL07].

In der einfachsten Form werden für die Herstellung von Mischoxiden die Oxide der Ausgangsmaterialien in stöchiometrischen Mengen miteinander vermischt und durch thermische Behandlung bei Temperaturen bis zu 1500 °C zum gewünschten Produkt umgesetzt [SMA95]. Bei der Wahl des Reaktionsgefäßes ist darauf zu achten, dass dieses bei der maximal verwendeten Temperatur stabil ist und keine Reaktionen mit den Ausgangsmaterialien und dem Reaktionsprodukt eingeht.

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten substituierten Bariumzirkonate wurde als Synthesroute das Reaktionssintern gewählt, weil es ein bewährtes Verfahren für die reproduzierbare Herstellung von substituierten Bariumzirkonaten ist. Alternative Verfahren, wie etwa das Ausbrennen von Nitraten bei der sogenannten Combustion-Methode, besitzen den Nachteil, dass bei der thermischen Umsetzung giftige nitrose Gase entstehen.

Kofällung

Die Kofällung oder auch Mischfällung ist eine sehr alte, klassische Methode zur Herstellung von feindispersen Mischoxid-Pulvern durch eine Fällung aus wässriger Lösung [TEL07]. Dazu werden zunächst Salze der gewünschten Metalle wie Nitrate oder Chloride in Wasser gelöst. Mit Hilfe eines Fällungsreagenz wie Na_2CO_3 oder NaOH werden dann die entsprechenden Carbonate bzw. Hydroxide ausgefällt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Fällungseigenschaften der Komponenten ähnlich sind, um eine Phasentrennung zu vermeiden. Darüber hinaus wird die Fällung aufgrund des Löslichkeitsproduktes durch den pH-Wert und die Temperatur bestimmt. Für die Herstellung besonders feiner Pulver muss die Änderung des pH-Wertes möglichst rasch erfolgen (saurer bzw. alkalischer Sturz) [TEL07], um ein Kornwachstum zu unterbinden. Der mit viel Wasser neutral gewaschene Niederschlag wird anschließend zum entsprechenden Oxid gegläht. Eine Variante der Kofällung für die Herstellung von Pulvern mit einer hohen spezifischen Oberfläche stellt die Zugabe eines Oberflächendetergenz wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Kombination mit Zitronensäure dar. Das Oberflächendetergenz fördert die Bildung von mizellenartigen Strukturen in der wässrigen Lösung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kofällung für die Herstellung von eisenbasierten Katalysatoren ausgewählt, da auf diese Weise Pulver mit einer hohen spezifischen Oberfläche erzeugt werden können.

Pechini-Synthese

Die Pechini-Synthese ist eine spezielle Form der Sol-Gel-Synthese. Das ursprüngliche Patent von Maggio P. Pechini (1967) [PEC67] beschreibt eine Herstellungsmethode für Blei- und Erdalkali-Titanate und -Niobate mit einer Möglichkeit zur simultanen Herstellung von keramischen Dünnschichten. Durch die Kalzinierung eines intermediär erzeugten Harzes werden die organischen Anteile aus diesem ausgebrannt und durch anschließendes Sintern das gewünschte Mischoxid erhalten. Pechini beschreibt die Aufbringung des Harzes auf ein Elektrodensubstrat mit anschließender Kalzinierung und Sinterung zur Herstellung von Kondensatoren. Die Methode kann neben der Herstellung von keramischen Dünnschichten auch zur Herstellung von Pulvern mit einer großen spezifischen Oberfläche verwendet werden.

Die Pechini-Synthese kann zur Herstellung von verschiedenen Mischoxiden von Metallen eingesetzt werden, welche die Fähigkeit besitzen, Chelatkomplexe zu bilden [KAK99].

Die Synthese verläuft über die folgenden Reaktionsschritte.

1. Herstellung einer wässrigen Lösung der gewünschten Metallsalze
2. Zugabe von Zitronensäure (Bildung eines Dicitratkomplexes) und eines Diols wie z.B. Ethylenglykol zu der wässrigen Lösung
3. Verdampfen des Lösungsmittels unter Ausbildung eines polymeren Vorläufers des Mischoxides
4. Temperaturbehandlung zum Ausbrennen der organischen Bestandteile (Kalzinierung) mit anschließender Umsetzung zum gewünschten Mischoxid

Die Pechini-Synthese bietet gegenüber anderen Methoden zur Herstellung von Festkörper-Pulvern einige Vorteile, wie etwa eine gute Kontrolle der Stöchiometrie durch Arbeiten in einem Lösungsmittel und verhältnismäßig niedrige Temperaturen und dadurch eine kostengünstige Arbeitsweise [SEI07]. Die Pechini-Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung größerer Mengen von CO-Shift-Katalysatoren ausgewählt, weil sie gegenüber der Kofällung den Vorteil der günstigeren Herstellung von größeren Mengen bis zu 50 g bietet.

2.5.2 Herstellungsverfahren für Probenkörper

Uniaxiales Pressen und Sintern

Die Herstellung von Probenkörpern durch uniaxiales Pressen und anschließendes Sintern ist ein Standard-Verfahren zur Herstellung von dichten Vollmaterial-Proben (Bulk-Proben). Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode für die Herstellung von Probenkörpern aus den protonisch-elektronisch leitenden Materialien angewendet, da es auf diese Weise möglich ist, Formkörper in gut reproduzierbarer Qualität herzustellen.

Inverses Foliengießen

Das Foliengießen ist allgemein ein Verfahren zur Herstellung von dünnen keramischen Flachkörpern, das erstmals 1947 von Howatt *et al.* zur Herstellung von Kondensator-Bauteilen in der Literatur beschrieben wird [HOW47]. Mit diesem kostengünstigen Verfahren ist es auch möglich, mehrere dünne Schichten verschiedener Zusammensetzung übereinan-

der aufzubringen und durch gemeinsames Sintern einen gasdichten Schichtverbund zu erhalten (sequenzielles Foliengießen) [MEN13]. Dadurch werden zeit- und kostenaufwendige Sinterschritte kombiniert. Bei der Herstellung der Schichtverbunde besteht auch die Möglichkeit durch Verwendung eines Porenformers, wie z.B. Mais- oder Kartoffelstärke, gezielt einen porösen Anteil in eine Schicht einzubringen. Durch späteres Ausbrennen des Porenformers wird dann die gewünschte Porosität erhalten. So können neben gasdichten Schichtverbunden auch gasdicht-poröse (asymmetrische) Verbunde hergestellt werden.

Das Prinzip des inversen Foliengießens ist eine im IEK-1 entwickelte Form des sequenziellen Foliengießens, die darauf basiert, dass zunächst eine dünne Schicht abgegossen wird, über die dann eine dickere Schicht gegossen wird (Abbildung 2.12, links) [MEN13]. Ein Vorteil des Abgießens in dieser Reihenfolge ist die Herstellung von flächendeckenden Dünnschichten. Unebenheiten, die durch das Aufbringen einer dünnen Schicht auf eine dickere Schicht entstehen, können auf diese Weise vermieden werden (Abbildung 2.12, rechts).

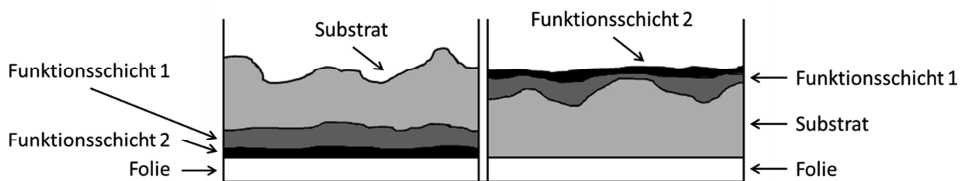


Abbildung 2.12: Effekt der Gießreihenfolge des inversen Foliengießens [SCH12]. Links: Inverse Reihenfolge, rechts: Normale Reihenfolge.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das inverse Foliengießen zur Herstellung von Substrat-Membran-Verbunden aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ für die Kompatibilitätsuntersuchungen mit CO-Shift-Katalysatoren verwendet, weil diese Methode sich sehr gut für die Herstellung von Schichtverbunden eignet.

3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

3.1 Überblick zur experimentellen Vorgehensweise

Die ausgewählten mischleitenden Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren wurden synthetisiert bzw. erworben und im Ausgangszustand bezüglich verschiedener relevanter Eigenschaften charakterisiert. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht aller synthetisierten und beschafften Materialien zu finden.

Tabelle 3.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und beschafften Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren. **Fett** markiert: Intensiver untersuchte Verbindungen.

Membranmaterial	Herstellung	Probenkörper
BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ}	Reaktionssintern	Pulver, dichte Formkörper
BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ}		
BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ}		
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Yb _{0,1} O _{3-δ}		Pulver
BaZr _{0,8} Y _{0,15} Mn _{0,05} O _{3-δ}		
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}		
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ}		
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,06} Ni _{0,04} O _{3-δ}		
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,02} Ni _{0,08} O _{3-δ}		
BaCe _{0,18} Zr _{0,7} Y _{0,08} Ni _{0,04} O _{3-δ}		
BaCe _{0,14} Zr _{0,7} Y _{0,08} Ni _{0,08} O _{3-δ}		
La_{5,5}WO_{12-δ}	kommerziell (CerpoTech)	Pulver, dichte Formkörper, foliengegossene Verbunde
CO-Shift-Katalysator		
100 Fe	kommerziell (Sigma Aldrich)	Granulat
86Fe14Cr	Pechini-Synthese	
88Fe10Cr2Cu	Pechini-Synthese	
Mo₂C	kommerziell (Sigma Aldrich)	Stäbchen
V1898 (Pt-basiert)	kommerziell (BASF)	
V 1899 (Cu-basiert)	kommerziell (BASF)	Stäbchen
Shift Max 120 (Fe/Cr/Cu-Oxid)	kommerziell (Süd-Chemie)	Tabletten
Shift Max 210 (Cu/Zn/Al-Oxid)		
Shift Max 240 (Cu/Zn/Al-Oxid)		

An den mischleitenden Membranmaterialien wurden Stabilitätsuntersuchungen im Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C in Gasatmosphären analog zu denen am Reaktoreingang und –ausgang eines CO-Shift-Membranreaktors durchgeführt. Dazu wurden ungesinterte und von ausgewählten Materialien auch gesinterte Tabletten verwendet. Die Untersuchungen bezüglich der katalytischen Aktivität und der Stabilität von CO-Shift-Katalysatoren

erfolgten an Granulaten in der Gasatmosphäre am Reaktoreingang im Temperaturbereich von 200 °C bis 900 °C. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit E. Forster (IEK-2) durchgeführt und bilden somit auch die Grundlage für Untersuchungen zur Stabilität gegenüber Verunreinigungen [FOR15].

Die Kompatibilitätsuntersuchungen von stabilen, mischleitenden Membranmaterialien mit CO-Shift-Katalysatoren wurden an Membran-Katalysator-Systemen mit einem direkten Kontakt der Materialien durchgeführt. Diese Systeme wurden analog zu den Stabilitätsuntersuchungen bei 600 °C und 900 °C ausgelagert. Eine Übersicht aller verwendeten Chemikalien und Substanzen befindet sich im Anhang (Abschnitt 7.1).

3.2 Charakterisierungsmethoden

Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Pulverdiffraktometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung von Kristallstrukturen polykristalliner Materialien. Bestrahlt man ein solches Material mit monochromatischer Röntgenstrahlung, so wird der Röntgenstrahl an den Kristallflächen gebeugt, die so orientiert sind, dass sie die Braggsche Bedingung (Gl. 3.1) exakt erfüllen [SMA95].

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{ATK01}] \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die rechte Seite der Formel 3.1 beschreibt die Weglängendifferenz von zwei Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge λ , die an zwei Netzebenen mit dem Abstand d unter dem Braggschen Winkel θ reflektiert werden. Ist diese Weglängendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ , so sind die gebeugten Wellen in Phase und es kommt zu konstruktiver Interferenz [ATK01].

Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Pulverdiffraktogramme wurden an einem D4 Endeavor-Gerät der Firma Bruker-AXS (Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen. Es wurde $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å verwendet und mit einer Schrittweite von 0,01 ° und einer Dauer von 0,5 s in einem 2θ -Bereich von 10 ° bis 80 ° gemessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV, der Emissionsstrom 40 mA. Mit Hilfe der Software HighScore Plus der Firma PANalytical (Dortmund, Deutschland) wurden die Auswertungen durchgeführt.

Streulichtanalyse mittels statischer Lichtstreuung

Die Streulichtanalyse dient zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen in Pulvern und Solen. Die Methode basiert auf dem Prinzip der Laserstreuung, bei der Strahlen an unterschiedlich großen Partikeln unterschiedlich stark abgelenkt werden. Der Streuwinkel des Strahls steigt dabei mit abnehmender Partikelgröße. Das entstehende Muster und die zugehörigen Intensitäten werden detektiert und können dann nach unterschiedlichen Methoden ausgewertet werden. Für die Berechnung von Partikelgrößen im Bereich der Laserwellenlängen oder unterhalb dessen wird die Mie-Theorie verwendet, während für Partikelgrößen, die deutlich über der Laserwellenlänge liegen, die Fraunhofer-Theorie geeignet ist. Als Resultat erhält man jeweils prozentuale Anteile der unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen. Eine allgemein übliche Angabe der Partikelgrößenverteilung ist der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} . Dieser gibt die Korngröße an, bei der 50 Vol.-% der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Es wurde ein Gerät des Typs HORIBA-LA-950V2 (Horiba Europe GmbH, Oberursel, Deutschland) verwendet. Der Messbereich dieses Gerätes liegt zwischen $0,01\ \mu\text{m}$ und $3000\ \mu\text{m}$. Es werden zwei Laser mit Wellenlängen von 405 nm und 605 nm verwendet. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden anhand von ethanolischen Suspensionen durchgeführt. Dazu wurde jeweils etwa eine Spatelspitze Pulver in 2–3 ml Ethanol gegeben. Es wurde je eine Messung vor einer Ultraschallbehandlung und zwei danach durchgeführt, um eventuell vorhandene Agglomerate zu detektieren und zu zerstoßen.

Niedertemperatur-Stickstoff-Adsorption nach BET

Die spezifische Oberfläche von Materialien kann mit Hilfe der Physisorption von Gasmolekülen an der Oberfläche bestimmt werden. Ein Messgas, wie in diesem Fall Stickstoff, wird über eine zuvor evakuierte Probe geleitet und lagert sich an dessen Oberfläche an. Durch diese Anlagerung kommt es zu einem Druckabfall im Probengefäß. Dieser wird als Druckunterschied bezogen auf ein Referenzgefäß ohne Probenmaterial detektiert. Bei der Bestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) wird von einer Besetzung der Probenoberfläche in mehreren Schichten (multimolekular) ausgegangen [BRU38]. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte mit einem AREAmeter II (Ströhlein Instruments, Leutershausen, Deutschland). Es wurden Proben in Form von Pulvern und Granulaten untersucht.

Dilatometrie

Das Sinter- und Ausdehnungsverhalten von Festkörpern kann mittels Dilatometrie bestimmt werden. Das Messprinzip beruht auf der Änderung der Länge unter bestimmten Bedingungen. Dazu wird ein stäbchenförmiger Probenkörper bekannter Länge mit planparallelen Stirnseiten in einen Probenhalter mit Stempel eingebracht und in einem Rohrofen unter definierten Bedingungen aufgeheizt. Über den Stempel wird die Längenänderung der Probe an einen induktiven Wegaufnehmer übertragen.

Die lineare Dehnung bzw. Schwindung ist nach Gl. 3.2 über den Quotienten der temperaturabhängigen Änderung der Probenlänge Δl_T definiert.

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta l_T}{l_0} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

In dieser Formel sind ε_T die lineare Dehnung bei der Temperatur T und l_0 die Länge der Probe im Ausgangszustand. Bei einer linearen thermischen Dehnung kann vereinfacht der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$ betrachtet werden (Gl. 3.3).

$$\bar{\alpha} = \frac{\varepsilon_T}{T - T_0} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Bei einer nichtlinearen Dehnung wird der differentielle Ausdehnungskoeffizient α betrachtet (Gl. 3.4).

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\partial l}{\partial T} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Für die Untersuchungen des Ausdehnungsverhaltens wurden gesinterte Stäbchen mit einer Länge von 25 mm verwendet. Für die Untersuchungen zur Sinterschrumpfung wurden Formkörper von etwa 10 mm Länge und einer Stirnfläche von 4 mm² verwendet. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 30 °C bis 1000 °C mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 3 K/min durchgeführt. Es wurde ein Gerät des Typs Netzsch Dil 402 C (Netzsch, Selb, Deutschland) verwendet.

Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma dient zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse. Das feste Probenmaterial wird in einer Säure wie z.B. HCl oder HClO₄ gelöst. Unlösliche Substanzen werden zuvor mit Hilfe einer Lithiumborat-

Schmelze aufgeschlossen und dann in Lösung gebracht. Eine verdünnte Lösung mit definierter Konzentration wird dann in einen induktiv erzeugten Argon-Plasmastrahl eingebracht. Durch die so erfolgte Anregung der Atome und der anschließenden Emission eines charakteristischen Spektrums, das von einem optischen Spektrometer detektiert wird, erfolgt die qualitative Analyse. Die Intensität der emittierten Strahlung wird mit CID-Halbleiterdetektoren gemessen und dient zur Quantifizierung der Elemente. Der relative Fehler beträgt für Gehalte $> 1 \% \pm 3 \%$, für Gehalte $< 0,1 \% \pm 20 \%$, sonst $\pm 10 \%$. Die Messungen wurden mit Geräten der Firma Thermo Fisher Scientific (Dreieich, Deutschland) der Typen TJA-IRIS-INTERPID, TJA-IRIS-Advantage und Thermo Scientific iCAP6500 im Institut ZEA 3 des Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein sehr vielfältig genutztes Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Atom- und Molekülmassen. Das Prinzip beruht häufig auf der Auftrennung und anschließenden Sortierung von Ionen nach dem Masse/Ladungsverhältnis m/z . Die zu analysierende Probe wird zunächst in den Gaszustand überführt und ionisiert. Die so erzeugten Ionen werden dann mit Hilfe eines elektrischen Feldes beschleunigt und einem Analysator zugeführt. Im Fall des hier verwendeten Quadrupols fliegen die Ionen entlang der Achse zwischen vier parallel angeordneten Stabelektroden. In dem durch die Stabelektroden erzeugten Wechselfeld findet dann die Sortierung der Ionen statt. Für die Messungen im Rahmen der Katalysatortests wurde ein Gerät des Typs GSD 300 O1 (Pfeiffer Vacuum, Asslar, Deutschland) verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren mit hoher Auflösung und großer Schärfentiefe zur Untersuchung von Mikrostrukturen und Topographien von Festkörpern. Des Weiteren können auch Kristallorientierungen anhand des sogenannten Channelingkontrastes und Materialunterschiede mit Hilfe des Materialkontrastes untersucht werden. Durch die bei der Bildentstehung erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung ist es auch möglich, Informationen über die Elementverteilung von visuell lokalisierbaren Mikrobereichen zu erhalten. Dieses Verfahren ist bekannt als Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Bei vergleichbaren Vergrößerungen von Lichtmikroskop und REM

besitzt dieses eine etwa 100fach größere Schärfentiefe. Das REM deckt den Auflösungsbereich zwischen Lichtmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop ab.

Für die Erzeugung von REM-Bildern wird die Oberfläche einer Probe mit einem gebündelten Primärelektronenstrahl abgerastert. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen (PE) mit der Probe werden Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (RE) erzeugt. Die so erzeugten Signale werden mit entsprechenden Detektoren aufgenommen. Bei Verwendung eines SE-Detektors wird die Oberflächenmorphologie aufgenommen, während mit Hilfe eines RE-Detektors der Materialkontrast einer Probe in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl detektiert wird. Die so erzeugten Bilder sind ‚indirekte‘ Bilder, da anders als etwa bei der Lichtmikroskopie kein direkter Strahlengang zwischen Probe und Bild existiert [SCH94]. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Geräte des Typs Ultra55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Deutschland) und ein Gerät des Typs Phenom (FEI Company, Eindhoven, Niederlande) verwendet. Die Röntgenquanten für die EDX-Analyse wurden mit einem Silicon Drift Detector (SDD-X-Max 80 mm²) (Oxford Instruments, Oxford, United Kingdom) aufgenommen.

Bei den untersuchten Proben handelte es sich, sofern nicht anders angegeben, um Querschliffe. Für die Präparation wurde die zu untersuchende Probe zunächst in ein Zweikomponenten-Epoxidharz eingebettet. Dieses besteht aus Araldit DBF und dem Härter Aradur HY 951 im Massenverhältnis von 9:1. Nach dem Aushärten des Harzes über Nacht bei Raumtemperatur wurden die Proben geschliffen und poliert. Für die REM-Untersuchungen wurden die Proben mit einer Pt-Schicht von etwa 4 nm versehen (*Sputterschicht*) und zur besseren Ableitung mit einem Cu-Band kontaktiert.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht eine direkte Abbildung von Objekten mittels Elektronenstrahl. Unter Verwendung hochauflösender Methoden kann eine Auflösung von unter 0,1 nm erreicht werden [WIL96]. Mittels TEM können Informationen über die Anordnung von Kristallebenen und Atomlagen von Festkörpern sowie über mögliche Fehlordnungen erhalten werden. Damit der Strahl das Objekt durchdringen kann, muss dieses sehr dünn sein, was zu einer entsprechend aufwendigen Probenvorbereitung führt. Es wurden zum einen Aufnahmen mit einem FEI Tecnai TF 20 UT mit EDX (FEI

Company, Eindhoven, Niederlande) gemacht. Außerdem wurde für die hochauflösenden TEM-Untersuchungen ein FEI Titan 60-300 PICO der gleichen Firma verwendet.

Für die TEM-Analysen wurden zunächst mittels uniaxialen Pressens Tabletten mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1,5 mm hergestellt, an Luft gesintert und mechanisch poliert. Mit einer Ar^+ -Ionenmühle wurden die Proben anschließend bei einer Spannung von 5 keV und einem Mahlwinkel von 6° trockengeätzt. Bei diesem Verfahren werden Ionen in Richtung der Probe beschleunigt, wodurch dessen Oberfläche abgetragen wird. Auf diese Weise erhält man Lamellen mit einer Dicke von weniger als 100 nm, welche für die Transmissionselektronenmikroskopie benötigt werden. Für die Präparation der verwendeten Proben wurde eine Ionenmühle des Typs PIPS (Gatan, Warrendale, PA, USA) verwendet. Die Probenpräparation sowie die Messungen wurden im Ernst-Ruska-Centrum für Elektronenmikroskopie und Elektronenspektroskopie (ERC) durchgeführt.

Messung der elektrischen Gesamtleitfähigkeit

Die Messungen der elektrischen Gesamtleitfähigkeit wurden nach dem Prinzip der Vierpunkt-Gleichstrom-Methode durchgeführt. Das Messprinzip und die Kontaktierung der Probe sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

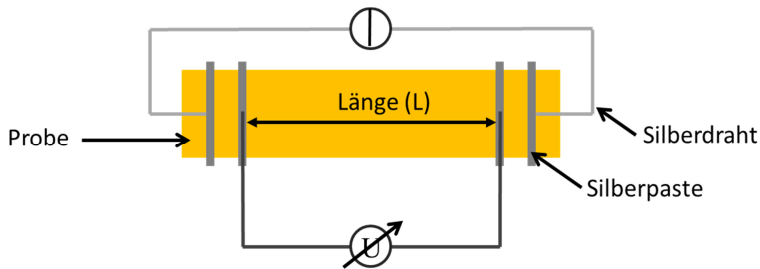


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Messprinzips für die Vierpunkt-Gleichstrom-Messung.

Der Versuchsstand besteht aus einem Rohrofen mit Quarzrohr, in dem bis zu vier Proben zugleich gemessen werden können, Prozessgaszuleitungen für Ar, H₂ und Wasserdampf sowie einer Ausleseelektronik. Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} wurde für jede Temperatur und Gasatmosphäre aus den mit einer Nernst-Sonde experimentell bestimmten Werten für die elektromotorische Kraft (EMK) berechnet. Als Stromquelle diente eine programmierbare Stromquelle Sourcemeter 2400 (Keithley, Solon, OH, USA). Der Stromfluss und der Spannungsabfall über die Probe wurden mit Hilfe eines Multimeter 2700 (Keithley, Solon, OH, USA) gemessen. Zur Eliminierung nicht-ohmscher und temperaturbedingter Artefakte, wurde der Strom jeweils von beiden Seiten durch die Probe geleitet und ein Mittelwert dieser beiden Messungen für die Auswertung verwendet. Nach der Gleichung 3.5 ergibt sich dann die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ in S/cm.

$$\sigma = \frac{L \cdot I}{A \cdot U} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Hierin ist L der Abstand zwischen den beiden inneren Kontakten in mm, I der angelegte Strom in mA, A der Probenquerschnitt in cm² und U die über die inneren Kontakte abgegriffene Spannung in V. Die untersuchten Probenkörper in Form von gesinterten Stäbchen (40·4·4 mm Grünkörper vor dem Sintern) wurden jeweils an vier Stellen mit einer silberhaltigen Kontaktpaste kontaktiert und mit Silberdraht umwickelt. Es wurde in vier verschiedenen Atmosphären aus feuchtem Argon (3 Vol.-% Wasser) mit H₂-Konzentrationen

von 0,004 Vol.-%, 0,08 Vol.-%, 0,64 Vol.-%, und 4 Vol.-% gemessen. Dabei wurde im Temperaturbereich von 400 °C bis 900 °C jeweils in 100 °C-Schritten gemessen.

3.3 Synthese von Membranmaterialien und Herstellung von Probenkörpern

3.3.1 Synthesevorschrift für das Reaktionssintern

Die substituierten Bariumzirkonate wurden mittels Reaktionssintern hergestellt. Es wurden jeweils Ansätze von 100 g synthetisiert. Die Abbildung 3.2 zeigt schematisch die einzelnen Arbeitsschritte.

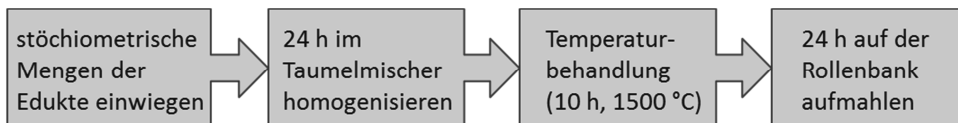


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Reaktionssinterns.

Als Ausgangsmaterialien wurden BaCO_3 und die Metalloxide CeO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 und NiO in Form von Nanopulvern eingesetzt. Die Edukte wurden in stöchiometrischen Mengen mit Hilfe von Wägepapier abgewogen und in eine 500 ml-Polyethylenflasche überführt. Dem Pulvergemisch wurden Zirkoniumoxid-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm und vergällter Ethanol zugegeben. Das Massenverhältnis von Pulver, Mahlkugeln und Ethanol betrug hierbei 1:2:3. Die Suspension wurde dann für 24 h in einem Taumelmischer homogenisiert. Im Anschluss daran wurde sie über ein Haushaltssieb in eine Kristallisationschale überführt, um die Zirkoniumoxid-Mahlkugeln abzutrennen. Diese wurden dann mit Ethanol gewaschen, um Reste der Suspension zu entfernen. Die homogenisierte Suspension wurde in der mit perforierter Alufolie abgedeckten Kristallisierschale auf einer Heizplatte bei 80 °C über Nacht bis zur Trockene eingeeengt. Das trockene Pulver wurde mit einem Achat-Pistill leicht aufgemahlen und für die Festkörperreaktion in einen Zirkoniumoxid-Tiegel überführt. Das verwendete Temperaturprogramm zeigt Abbildung 3.3

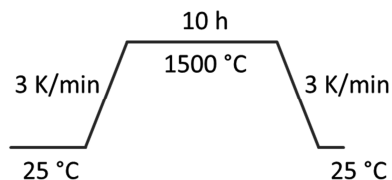


Abbildung 3.3: Temperaturprogramm für das Reaktionssintern von substituierten Bariumzirkonaten.

Das Reaktionsprodukt wurde mittels XRD charakterisiert, bevor es auf oben beschriebene Weise für 24 h auf einer Rollenbank aufgemahlen wurde. Verbliebene Klumpen wurden mit Hilfe einer Kugelfallmühle aufgemahlen. Von dem finalen Pulver wurden dann die BET-Oberfläche, die Partikelgrößenverteilung sowie die chemische Zusammensetzung mittels ICP-OES bestimmt.

3.3.2 Herstellung von Probenkörpern

Uniaxiales Pressen und Sintern

Für die Herstellung von dichten Vollmaterial-Proben aus mischleitenden Membranmaterialien wurden die aus dem Reaktionssintern erhaltenen Pulver mit Hilfe einer uniaxialen Presse zu Probenkörpern gepresst. Das Pulver wurde für eine Dauer von 90 s mit einem Druck von 40 kN/cm^2 ($4 \cdot 10^5 \text{ kPa}$) gepresst. Für verschiedene Anwendungen wie TEM-Analysen, Stabilitäts- und Kompatibilitätsuntersuchungen wurden Tabletten mit unterschiedlichen Abmessungen hergestellt. Für die Durchführung von Dilatometer- und Leitfähigkeitsmessungen wurden Stäbchen mit einem Querschnitt von 4 mm^2 und einer Länge von 40 mm hergestellt. Für die Herstellung von möglichst gasdichten Proben wurden die gepressten Formkörper an Luft gesintert.

Inverses Foliengießen von Substrat-Membran-Verbunden

Die Herstellung von Substrat-Membran-Verbunden aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ erfolgte mittels inversem Foliengießen auf einer Mikrofoliengießbank des Typs KaroCast 300-7 (KMS Automation GmbH, Schramberg, Deutschland) wie in Abbildung 3.4 dargestellt.

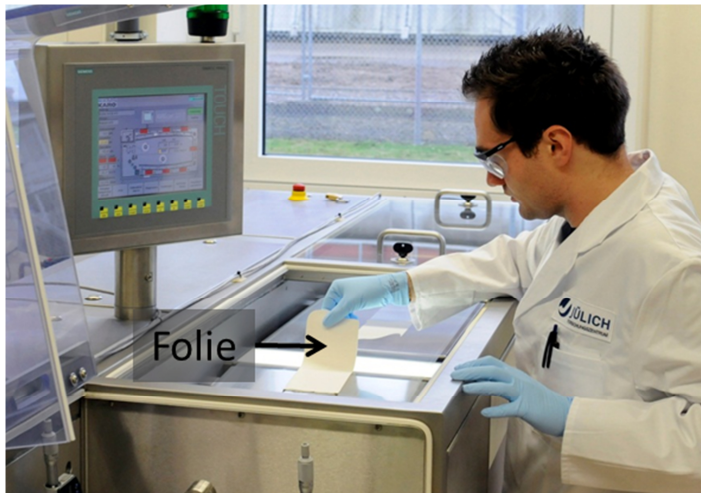


Abbildung 3.4: Mikrofoliengießbank KaroCast 300-7 mit W. Deibert.

Diese besitzt eine bewegliche Polymerfolie und einen feststehenden Gießschuh, in den ein Gießschlicker eingefüllt wird (Abbildung 3.5).

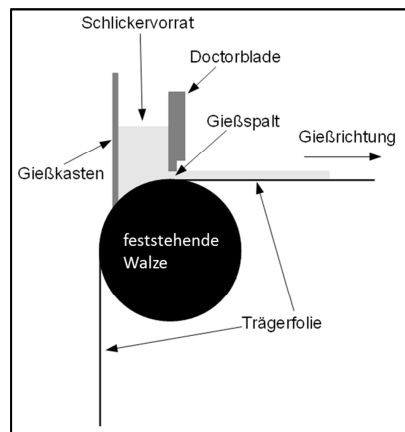


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Mikrofoliengießbank. Quelle: W. Deibert.

Auf einer Folie aus Polyethylenterephthalat Loparex U-4166 PET (Karo Electronics, Dresden, Deutschland) können Folien mit einer gleichmäßigen Schichtdicke von 3 μm bis 1000 μm abgegossen werden.

Die Herstellung des verwendeten Gießschlickers erfolgte auf Basis einer von J. Seeger und W. Deibert (Abbildung 3.4) im IEK-1 entwickelten Rezeptur [SEE13a]. Die Abbildung 3.6 zeigt schematisch die einzelnen Schritte der Schlickerherstellung.

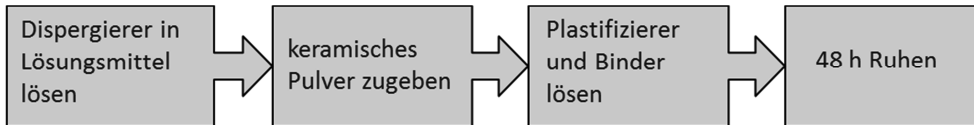


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Schlickerherstellung.

Es wurden 15 g Mahlkugeln mit 2,20 g Ethanol und 4,26 g Methylethylketon (MEK) als Lösungsmittel in einer PE-Flasche vorgelegt. Dann folgte die Auflösung von 0,23 g Nuosperse FX9086 als Dispergierer durch Schütteln. Zu dieser Lösung wurden dann 15,0 g des keramischen $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Pulvers gegeben und in einem Mixer (Thinky, Laguna Hills, USA) für 3 min bei 1000 U/min gemischt. Im Anschluss wurden zu der Dispersion 1,35 g des Plastifizierers S-2075 und 0,90 g des Plastifizierers PEG400 sowie 1,65 g des Binders PVB 98 zugegeben. Diese Mischung wurde dann für 3 min bei 1500 U/min im Mixer homogenisiert. Der so hergestellte Gießschlicker wurde dann für 48 h ruhen gelassen, damit sich der Binder vollständig löst. Für den Abguss einer Membranschicht mit etwa 30 μm Dicke wurden ca. 10 ml Schlicker benötigt, während für den Abguss einer Substratschicht von 350 μm etwa 20 ml erforderlich waren. Für die Herstellung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Proben wurden folgende Gießparameter verwendet:

Tabelle 3.2: Gießparameter für Substrat-Membran-Verbunde aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$.

Parameter	Membran	Substrat
Vorschubgeschwindigkeit / mm/s	5	2,5
maximale Gießbreite / cm	15	16
Rakelspaltweite d_R / μm	100	800

Aus den gegossenen Folien (Abbildung 3.4) wurden im ungesinterten Zustand (Grünfolie) mit Hilfe eines Henkellocheisens (Hoffmann Group, München, Deutschland) runde Proben mit einem Durchmesser von 22 mm ausgestantzt. Die Probenkörper wurden dann mit dem in

Abbildung 3.7 gezeigten Temperaturprogramm behandelt. Das Sintern der Probenkörper fand hierbei direkt im Anschluss an das Ausbrennen der organischen Anteile des Gießschlickers (Entbindern) statt.

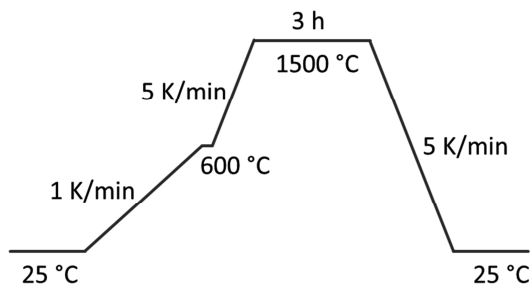


Abbildung 3.7: Temperaturbehandlung der Grünfolien aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$.

3.4 Synthese, Charakterisierung und Probenherstellung von CO-Shift-Katalysatoren

3.4.1 Vorversuch zur Kofällung

Die Abbildung 3.8 zeigt schematisch die einzelnen Schritte der Syntheseroute.

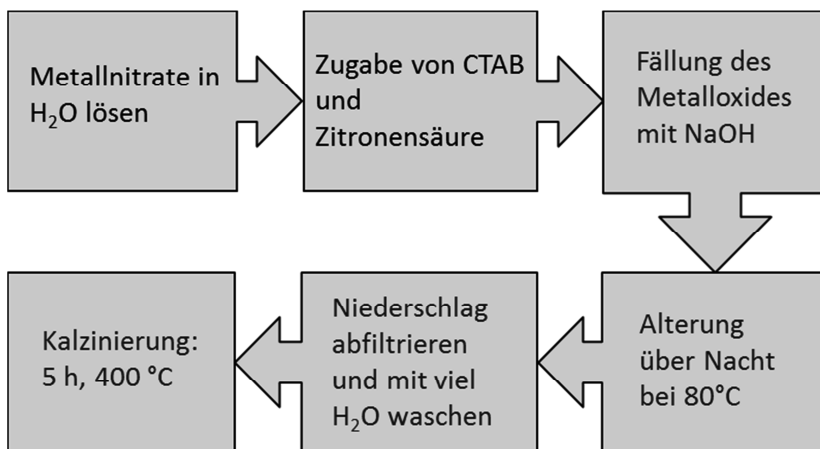


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Kofällung

Für die Herstellung von etwa 2 g des Referenzkatalysators 100Fe wurde zunächst eine 0,5 molare Lösung aus 11,25 g (12,7 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 56,0 ml deionisiertem Wasser in einer PET-Flasche hergestellt. In diese Lösung wurden dann nacheinander 0,96 g

des Detergenz Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) sowie 0,25 g (1,27 mmol) Zitronensäure gegeben. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Magnetheizrührers kurzzeitig auf etwa 60 °C erwärmt, um das CTAB vollständig aufzulösen, und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurden 1,02 g NaOH-Plättchen (2 Äquivalente auf die Stoffmenge des Eisens bezogen; 25,4 mmol) in 11,2 ml deionisiertem Wasser (20 Vol-% des für die Herstellung der Nitratlösung verwendeten Wassers) gelöst. Diese Lösung wurde dann über einen Zeitraum von etwa 10 min mit Hilfe eines Tropftrichters zu der Nitratlösung gegeben. Die Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ war dabei durch eine Rotfärbung gut zu erkennen. Nach Beendigung der Zugabe wurde der pH-Wert der Lösung überprüft und von anfangs 1 – 2 durch tropfenweise Zugabe von NaOH auf 8 eingestellt. Die Lösung des Ansatzes wird dann zum Altern über Nacht bei 80 °C in einen Trockenschrank gestellt. Der feine dunkelrote Niederschlag wurde über einen Filter mit Saugflasche und Nutsche zunächst abfiltriert und solange mit viel Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Filtrates einen Wert unter 7 aufwies. Der getrocknete Niederschlag wurde bei 400 °C für 5 h im Ofen kalziniert. Dabei wurde das in Abbildung 3.9 gezeigte Temperaturprogramm verwendet.

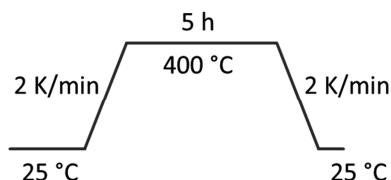


Abbildung 3.9: Temperaturprogramm für die Kalzinierung nach der Kofällung.

3.4.2 Synthesevorschrift für die Pechini-Synthese

Synthese des Katalysators 86Fe14Cr

Für die Synthese von 300 g des Katalysators 86Fe14Cr wurden sechs Ansätze von jeweils 50 g hergestellt. Die Abbildung 3.10 zeigt schematisch die Durchführung der Pechini-Synthese.

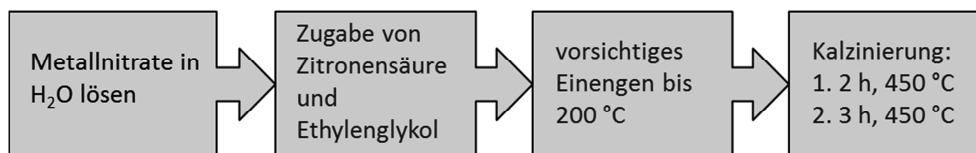


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Pechini-Synthese zur Herstellung von 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu.

Dazu wurden in einem Glaszylinder mit einer Höhe von 27 cm und einem Durchmesser von 10 cm jeweils 185,4 g (459 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 30,61 g (76,4 mmol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ unter leichtem Erwärmen in wenig deionisiertem Wasser gelöst. In der klaren Lösung wurden 225,0 g (1,07 mol, 2 Äquivalente bezogen auf die Summe der Metallnitratre) Zitronensäure gelöst und anschließend 200 ml Ethylenglykol zugegeben. Diese Lösung wurde zunächst bei 50 °C, dann bei 100 °C und zuletzt bei 200 °C unter Schaumentwicklung vorsichtig eingengt. Der feste Schaum wurde durch Kalzinierung für 2 h bei 450 °C zu dem gewünschten Metalloxid umgesetzt. Das Metalloxid wurde aus dem Glaszylinder in einen Tiegel überführt und zum vollständigen Ausbrennen der Organik für weitere 3 h bei 450 °C kalziniert. Das so entstandene dunkelbraune Pulver wurde mittels ICP-OES, XRD, statischer Lichtstreuung und Niedertemperatur-Stickstoff-Adsorption charakterisiert.

Synthese des Katalysators 88Fe10Cr2Cu

Die Synthese von 300 g des Katalysators 88Fe10Cr4Cu sowie die anschließende Charakterisierung erfolgten analog zu der Synthese und Charakterisierung des Katalysators 86Fe14Cr. Cu wurde ebenfalls als Nitratsalz ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) eingesetzt.

3.4.3 Herstellung einer definierten Kornfraktion

Für die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Stabilität wurden von allen vier Katalysatoren definierte Kornfraktionen, im Folgenden als Granulate bezeichnet, von ein bis zwei Millimeter Durchmesser hergestellt (Abbildung 3.11).

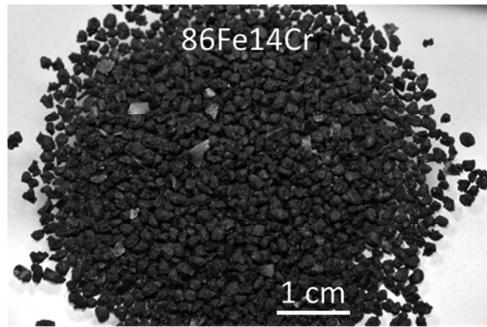


Abbildung 3.11: Granulat aus $86\text{Fe}14\text{Cr}$ mit einem definierten Durchmesser von 1 bis 2 mm.

Die pulverförmigen Ausgangsmaterialien der Katalysatoren 100Fe (Fe_2O_3) und Mo_2C wurden dazu in einer Kristallisierschale zunächst in Ethanol aufgeschlämmt. Nach dem Abdampfen des Ethanols blieb ein fester Kuchen als Rückstand, der dann mit einem Spatel leicht zerstoßen wurde. Die dabei anfallenden Bruchstücke wurden über einen Siebturm mit Sieben von 1 mm und 2 mm gesiebt. Die gewünschte Fraktion wurde jeweils aufgefangen, größere Bruchstücke weiter zerkleinert und erneut gesiebt. Aus den mittels Pechini-Synthese hergestellten Katalysatoren $86\text{Fe}14\text{Cr}$ und $88\text{Fe}10\text{Cr}2\text{Cu}$ konnte durch Sieben des Rohmaterials ein Granulat der gewünschten Größe und homogener Zusammensetzung erhalten werden.

3.4.4 Herstellung von Siebdruckpasten

Für die Herstellung von Membran-Katalysator-Systemen wurden von allen CO-Shift-Katalysatoren Siebdruckpasten hergestellt. Dazu wurden jeweils 10 g pulverförmiger Katalysator mit 10 g Transportmittel (96 Gew.-% Terpeniol und 4 Gew.-% Ethylcellulose) auf einem Uhrglas mit einem Metallspatel vermischt. Diese Masse wurde dann mit Hilfe eines Dreiwalzenstuhls des Types EXAKT 80 E (Exakt, Norderstedt, Deutschland) homogenisiert. Die dabei nacheinander verwendeten Spaltweiten sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Bei einer Geschwindigkeit von 50 U/min wurden je Einstellung zwei bis drei Umläufe durchgeführt.

Tabelle 3.3: Spaltweiteneinstellungen des Dreiwalzenstuhls.

Einstellung / Nr.	Spalt vorne / μm	Spalt hinten / μm
1	110	110
2	90	70
3	70	50
4	40	30
5	20	10
6	5	5

3.4.5 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Stabilität

Der experimentelle Aufbau für die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Stabilität wird von E. Forster im IEK-2 betrieben und besteht aus einem Rohrföfen mit Gaszuleitungen für H_2 , CO , CO_2 , einem Befeuchter und einem angeschlossenen Massenspektrometer GSD 300 O1 der Firma Pfeiffer Vacuum (Asslar, Deutschland). Abbildung 3.12 zeigt den schematischen Aufbau.

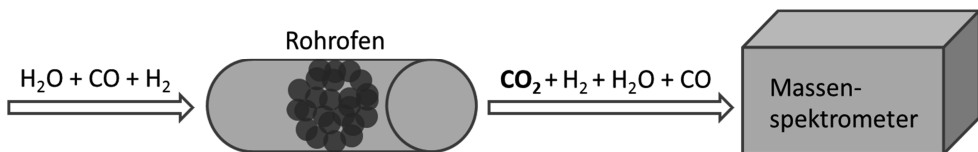


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau der Katalysatoruntersuchungen.

In ein Korundrohr mit einem Durchmesser von 2,5 cm wurde zwischen hochporösen Dichtungen aus Aluminiumoxid-Schaum eine Katalysatorschüttung von 1 cm Länge (~ 5 ml Katalysator-Granulat) eingebracht. Der Aluminiumoxid-Schaum besaß eine Porengröße von 1 mm, weshalb ein Granulat von 1 – 2 mm Durchmesser als Katalysatorschüttung verwendet

wurde. Das Korundrohr wurde mit einer definierten Gaszusammensetzung von 51 Vol.-% H_2O , 34 Vol.-% CO und 34 Vol.-% H_2 mit einem Gasstrom von 386 ml/min durchströmt, was zu einer Raumgeschwindigkeit (Kehrwert der Verweilzeit) von 4643 h^{-1} führte. Die Gaszusammensetzung entspricht der am Reaktoreingang eines späteren CO-Shift-Membranreaktors und wird in Abschnitt 4.1 erläutert. Das austretende Gas wurde mittels Massenspektrometer analysiert. Die Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 200°C bis 900°C durchgeführt. Für die Untersuchungen zur thermochemischen Stabilität wurden die Katalysatoren thermozykliert. Dazu wurde jeweils das gleiche Probenmaterial in verschiedenen Temperaturintervallen mit ansteigender Temperatur erhitzt und wieder abgekühlt und dabei kontinuierlich der CO-Umsatz detektiert. Die dabei verwendeten Temperaturintervalle sind Abbildung 4.33 zu entnehmen.

3.5 Stabilitätsuntersuchungen unter kraftwerksnahen Bedingungen

Die experimentellen Aufbauten für die Stabilitätsuntersuchungen von Membranmaterialien werden ebenfalls von E. Forster im IEK-2 betrieben. Die Stabilitätsuntersuchungen wurden in zwei verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt, die denen am Reaktorein- und -ausgang eines späteren katalytischen CO-Shift-Membranreaktors entsprechen. Die genauen Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.5 zu finden. Für die beiden Gasatmosphären wurden unterschiedliche, aber baugleiche Apparaturen verwendet. Sie bestehen jeweils aus einem Rohrfen mit vier Rohren, deren Temperatur für jedes Rohr individuell eingestellt werden kann (Abbildung 3.13).

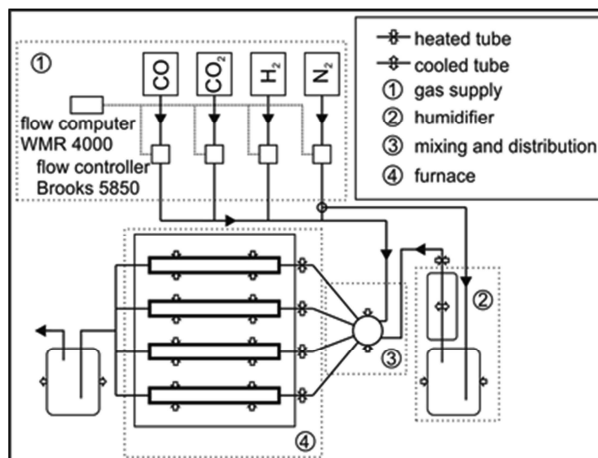


Abbildung 3.13: Experimenteller Aufbau der Stabilitätsuntersuchungen.

Die Öfen verfügen über Gaszuleitungen für CO, CO₂, H₂ und N₂ und Massenflussreglern des Typs 5850 (TR-Serie, Brooks, Münster, Deutschland). Das vorgemischte Gas aus CO und H₂ (Reaktoreingang) wird durch einen Befeuchter geleitet, mit dessen Hilfe der Gasmischung eine definierte Menge Wasserdampf zugeführt werden kann. Alle Proben wurden jeweils für 72 h bei 600, 700, 800 und 900 °C unter Atmosphärendruck ausgelagert. Der Gasfluss betrug dabei jeweils 25 ml/min. Die mischleitenden Membranmaterialien wurden in Form von ungesinterten Tabletten (Abbildung 3.14) und zum Teil auch als gesinterte Probenkörper eingesetzt.

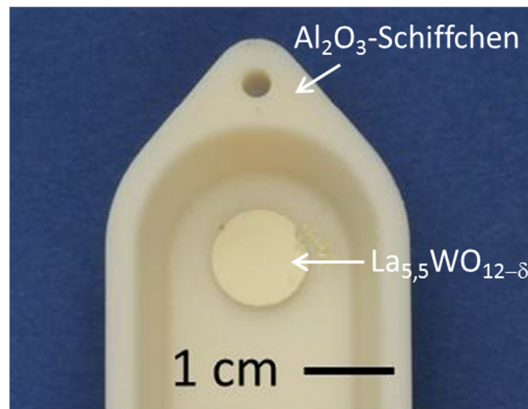


Abbildung 3.14: Foto von einer ungesinterten Probe aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$.

Dazu wurden mittels uniaxialen Pressen Tabletten mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt. Die Sinterbedingungen sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Die Proben wurden in Al₂O₃-Schiffchen gelegt, die dann in die entsprechenden Rohre eingeführt wurden.

Tabelle 3.4: Sinterbedingungen für Stabilitätsuntersuchungen.

Material	Aufheizrate / K/min	Sintertemperatur / °C/min	Haltezeit / h
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ}	2	1700	10
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ}	3	1600	6
La _{5,5} WO _{12-δ}	2	1500	12

Nach den Auslagerungen wurden die ungesinterten Proben mittels XRD auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht. Von den gesinterten Proben wurde jeweils eine Hälfte für die XRD-Analyse mit Hilfe eines Mörsers fein gemahlen und die andere Hälfte als Querschliff für REM und EDX-Analysen vorbereitet und untersucht.

3.6 Herstellung und Kompatibilitäts-Untersuchungen von Membran-Katalysator-Systemen

Für die Kompatibilitätsuntersuchungen von mischleitenden Membranmaterialien mit CO-Shift-Katalysatoren wurden Membran-Katalysator-Systeme mit direktem Kontakt der Materialien hergestellt. Dazu wurden mit Hilfe eines Pinsels Siebdruckpasten aus den Katalysatormaterialien auf gesinterte Proben der Membranmaterialien aufgebracht (Abbildung 3.15).

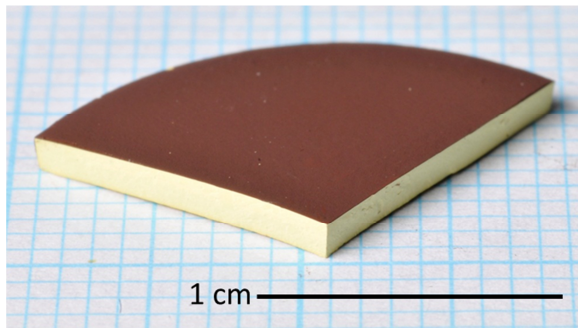


Abbildung 3.15: Fotografische Aufnahme von $88\text{Fe}10\text{Cr}4\text{Cu}$ auf $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Aus dem substituierten Bariumzirkonat $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Dicke von 1,5 mm mittels uniaxialen Pressen hergestellt und anschließend für 5 h bei 1500 °C gesintert. Die verwendete Aufheiz- und Abkühlrate betrug dabei 3 K/min. $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ wurde in Form von foliengegossenen Substrat-Membran-Verbunden eingesetzt. Die Herstellung ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Die Membran-Katalysator-Systeme wurden analog zu den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Stabilitätsuntersuchungen in beiden Gasatmosphären bei 600 °C und 900 °C ausgelagert. Anschließend wurde mittels XRD die qualitative und quantitative Phasenzusammensetzung auf der Katalysatorseite analysiert. Die Mikrostruktur der Systeme sowie der Übergang von Membran zu Katalysator wurden anhand von Querschliffen mittels REM und EDX untersucht. Die eisenhaltigen Phasen wurden mittels Rietveldverfeinerung quantifiziert und mit entsprechenden Ergebnissen nach der Thermozyklisierung (siehe Abschnitt 4.2) verglichen. Bei den Pulverdiffraktogrammen ist zu berücksichtigen, dass die Reaktionsprodukte nur detektiert werden, sofern sie kristallin vorliegen und eine Konzentration aufweisen, die über der Nachweisgrenze des XRD liegt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Membranmaterialien

4.1.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die Charakterisierung zeigt zum Teil vergleichende Untersuchungen der Materialien, obwohl aufbauend auf den Ergebnissen der in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Stabilitätsuntersuchungen eine iterative Materialentwicklung stattgefunden hat. Aus diesem Grund lässt es sich nicht vollständig vermeiden, dass hier zum Teil bereits auf später vorgestellte Ergebnisse eingegangen wird.

Chemische Zusammensetzung

Die synthetisierten, substituierten Bariumzirkonate und das kommerzielle $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ wurden vor der Herstellung von Probenkörpern, also im pulverförmigen Ausgangszustand, für die Stabilitäts- und Kompatibilitätsuntersuchungen charakterisiert. Dazu wurden sie mittels ICP-OES auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die Tabelle 4.1 vergleicht die erwarteten mit den bestimmten Stoffmengenverhältnissen.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Elementaranalyse von mischleitenden Membranmaterialien mittels ICP-OES.

		Stoffmengenverhältnis (n/n)					
Verbindung		Ba	Ce	Zr	Y	Yb	Ni
$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	SOLL	1,00	0,50	0,40	0,10	-	-
	IST	1,00	0,49	0,39	0,10	-	-
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	SOLL	1,00	0,20	0,70	-	0,10	-
	IST	1,00	0,20	0,70	-	0,10	-
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	SOLL	1,00	0,20	0,70	-	0,08	0,02
	IST	1,00	0,20	0,69	-	0,08	0,02
		La	W				
$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	SOLL	5,5	1,0				
	IST	5,4	1,0				

Der relative Fehler beträgt für Ni ± 10 %, für alle anderen Elemente ± 3 %.

Die Ergebnisse bestätigen, dass für alle Verbindungen weitestgehend die beabsichtigten Stöchiometrien erhalten wurden. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ zeigt die Anwesenheit von 0,03 Gew.-% Aluminium. Diese Verunreinigung ist später auch teilweise in den EDX-Spektren von

gesinterten $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Proben zu sehen. Da die Verunreinigung bereits im Ausgangsmaterial zu finden ist, liegt die Vermutung nahe, dass sie auf den Herstellungsprozess der Firma CerpoTech zurückzuführen ist. Eine Tabelle mit allen ermittelten Gewichtsprozenten sowie eine Beispielrechnung für die Ermittlung der Stoffmengenanteile, sind im Anhang zu finden.

Spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung

Es wurden auch die spezifischen BET-Oberflächen und die Partikelgrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien bestimmt (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: BET-Oberflächen, Partikelgrößenverteilungen von mischleitenden Membranmaterialien.

Verbindung	BET-Oberfläche / m^2/g	PSD d_{50} / μm
$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	7,6	0,73 (monomodal)
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	6,1	0,69 (bimodal)
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	8,9	0,68 (monomodal)
$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	3,3	1,1 (monomodal)

Die BET-Oberflächen der substituierten Bariumzirkonate liegen mit Werten zwischen $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$ und $8,9 \text{ m}^2/\text{g}$ alle in einem ähnlichen Bereich. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ zeigt mit $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$ eine etwas geringere spezifischen Oberfläche. Die mittleren Partikelgrößen d_{50} liegen mit Werten zwischen $0,68 \mu\text{m}$ und $0,73 \mu\text{m}$ ebenfalls in einem sehr ähnlichen Bereich. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ zeigt mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} von $1,1 \mu\text{m}$ eine etwas gröbere Körnung. Dies steht im Einklang mit der geringeren spezifischen Oberfläche. Eine Abschätzung des Verhältnisses von Oberfläche zu der mittleren Partikelgröße unter Verwendung der röntgenographischen Dichte führt zu der Annahme, dass alle vier Membranmaterialien in Form sphärischer Partikel vorliegen. So ergibt sich für $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ näherungsweise ein Partikeldurchmesser von $0,29 \mu\text{m}$. Die Abweichung von dem bestimmten d_{50} -Wert ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich um eine Größenverteilung handelt. Die zugehörigen Diagramme sind im Anhang zu finden. Mit Ausnahme von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sind für alle Materialien monomodale Partikelgrößenverteilungen zu sehen. Die bimodale Verteilung von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ zeigt die Anwesenheit von einigen wenigen Agglomeraten mit einer Partikelgrößenverteilung von etwa $100 \mu\text{m}$. Bei der Herstellung von Probenkörpern kam es dadurch nicht zu einer Beeinträchtigung der Mikrostruktur.

Struktur- und Phasenanalyse

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten substituierten Bariumzirkonate wurden direkt nach der Synthese mittels Pulverdiffraktometrie (XRD) auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht (Abbildung 4.1). Dazu wurde jeweils das nach dem Reaktionssintern erhaltene Material in gemörserter Form verwendet, das heißt vor dem abschließenden Mahlen. Auf diese Weise wurde eine Reflexverbreiterung, die durch kleine Partikel verursacht wird und mitunter dazu führt, dass Nebenphasen nicht gut detektiert werden können, weitestgehend vermieden.

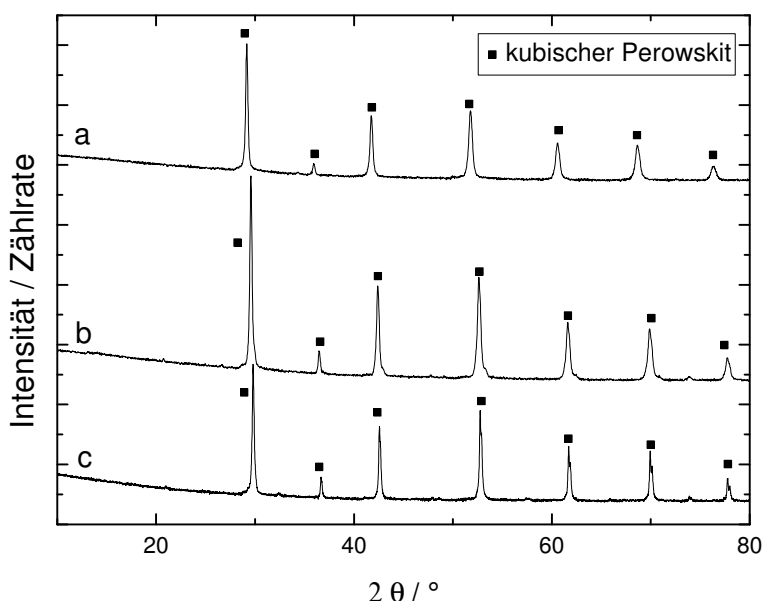


Abbildung 4.1: Pulverdiffraktogramme der substituierten Bariumzirkonate im pulverförmigen Ausgangszustand. $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (a), $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (b), $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (c). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Für eine bessere Darstellung kleiner Reflexe werden die Intensitäten von Pulverdiffraktogrammen im Rahmen dieser Arbeit immer als Wurzel der Intensitäten dargestellt. Die Diffraktogramme weisen für alle drei Verbindungen auf eine einphasige Zusammensetzung des Ausgangsmaterials mit einem kubischen Perowskit-Kristallgitter der Raumgruppe $Pm-3m$ (Abbildung 4.1) hin. Die zugehörigen Gitterparameter sowie die röntgenographischen Dichten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Gitterparameter und röntgenographische Dichten der substituierten Bariumzirkonaten.

Verbindung	Gitter- parameter a / Å	röntgenographische Dichte / g cm⁻³
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ}	4,318	6,19
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,1} O _{3-δ}	4,247	6,38
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Yb _{0,08} Ni _{0,02} O _{3-δ}	4,248	6,31

Die Gitterparameter liegen wie erwartet für alle Verbindungen in einem ähnlichen Bereich, wobei BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} mit 4,318 Å einen etwas größeren Wert aufweist als die beiden anderen Verbindungen. Diese relative Aufweitung des Kristallgitters ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf den mit 10 Gew.-% höheren Ceranteil in dieser Verbindung gegenüber den beiden anderen mit 4 Gew.-% zurückzuführen. Cer besitzt in der vorliegenden Oxidationsstufe als Ce⁴⁺ mit 1,01 Å einen größeren Ionenradius als Zr⁴⁺ mit 0,86 Å [HOL07]. Beide Kationen liegen im Kristallgitter des kubischen Perowskites sechsfach koordiniert vor. Die röntgenographischen Dichten liegen auch wie erwartet für alle drei Verbindungen in einem ähnlichen Bereich. Die mit 6,19 g/cm³ etwas geringere Dichte von BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} entspricht den Erwartungen, da für diese Verbindung der Gitterparameter etwas größer ist. Ein Vergleich der röntgenographischen Dichten von BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} und BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ} mit fast identischen Gitterparametern zeigt wie erwartet für BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} eine etwas höhere Dichte. Dies ist wahrscheinlich auf die Substitution eines Teils des Ytterbiums durch Nickel zurückzuführen, da dieses mit 58,69 g/mol eine deutlich geringere molare Masse aufweist als Ytterbium mit 173,0 g/mol. Die Abbildung 4.2 zeigt das Pulverdiffraktogramm von La_{5,5}WO_{12-δ} im Ausgangszustand.

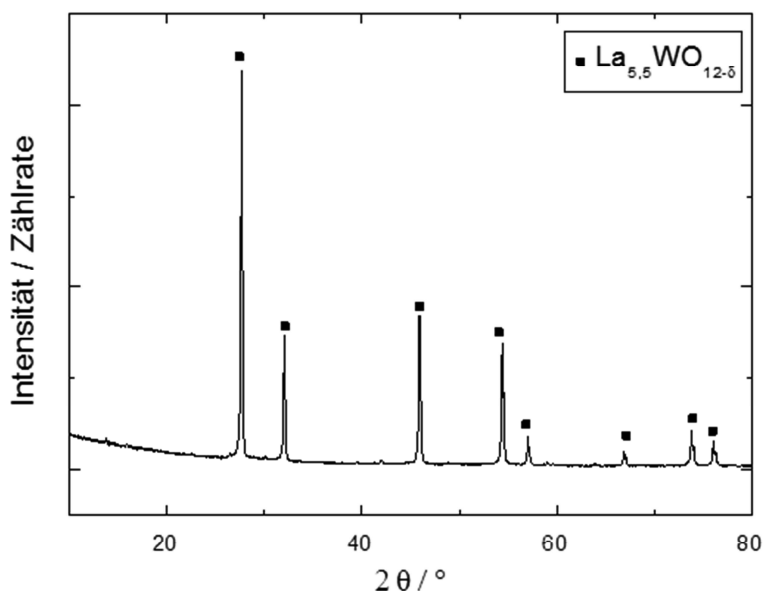


Abbildung 4.2: Pulverdiffraktogramm von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ im pulverförmigen Ausgangszustand. Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Das Diffraktogramm zeigt auch für $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ ein weitestgehend einphasiges Ausgangsmaterial mit der erwarteten kubischen Defekt-Fluoritstruktur in der Raumgruppe $F-43m$. Hier betragen der Gitterparameter $11,173 \text{ \AA}$ und die röntgenographische Dichte $5,39 \text{ g/cm}^3$ (für $\delta \sim 0,5$ [SCH11]).

Thermische Ausdehnung

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von 500 °C und 1000 °C liegen für die substituierten Bariumzirkonate mit $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in einem etwas niedrigeren Bereich als für das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ mit $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Ergebnisse in Tabelle 4.4 zeigen insgesamt für die synthetisierten Bariumzirkonate recht ähnliche Werte, so dass gut vergleichbare Ausgangsbedingungen vorliegen.

Tabelle 4.4: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von mischleitenden Membranmaterialien.

Verbindung	$\alpha_{500-1000} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	9,3
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	8,6
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	8,9
$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	12*
*: [SEE13a]	

Elektrische Gesamtleitfähigkeit

In der Abbildung 4.3 sind die Gesamtleitfähigkeiten der substituierten Bariumzirkonate in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bei Temperaturen von 400 °C bis 900 °C graphisch dargestellt. Der p_{O_2} nimmt naturgemäß mit abnehmender H_2 -Konzentration zu, was bedeutet, dass der Messpunkt ganz links im Diagramm also jeweils in der Atmosphäre mit 4 Vol.-% H_2 aufgenommen wurde. Der Fehler bei diesen Messungen liegt bei 1 %-Punkt. Im Bereich höherer p_{O_2} konnten apparativ bedingt nicht mehr Messpunkte aufgenommen werden.

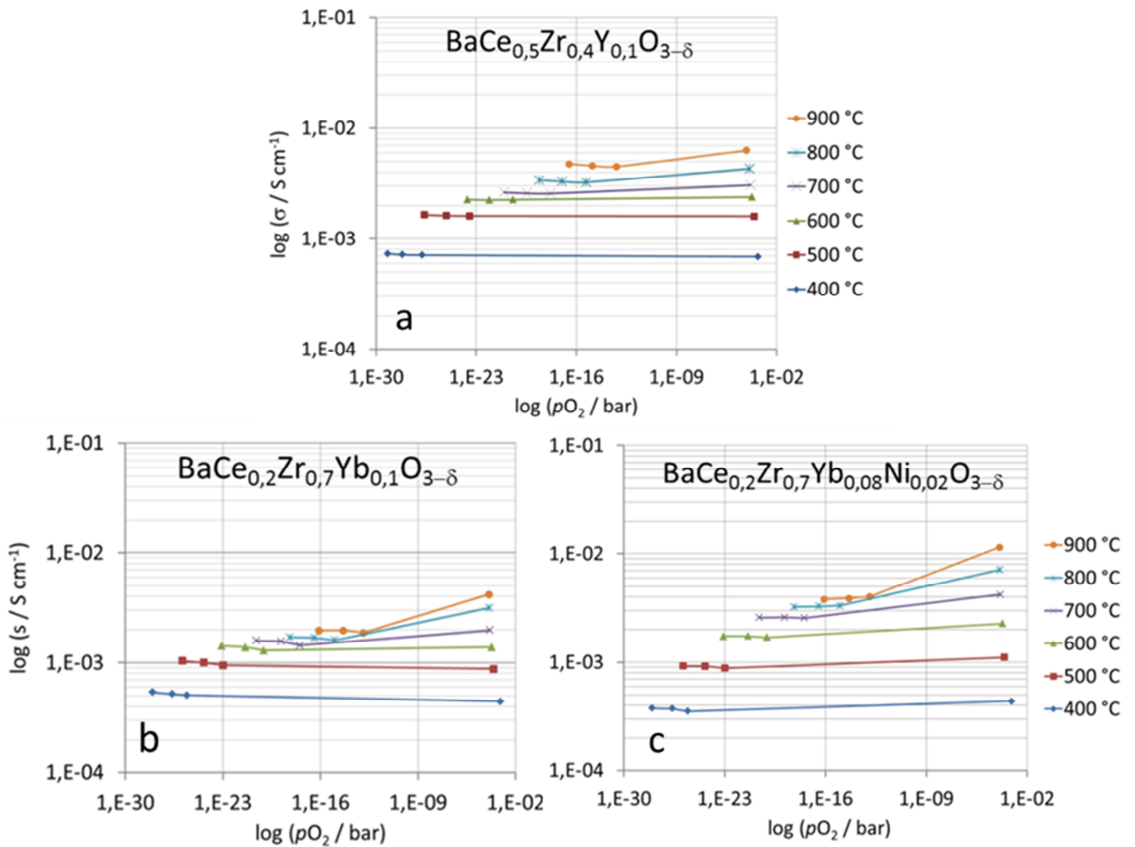


Abbildung 4.3: Gesamtleitfähigkeiten von $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (a), $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (b) und $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-\delta}$ (c) als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} bei 400 °C bis 900 °C.

Wie zu erwarten steigt bei allen drei Materialien die Gesamtleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an [RIC11]. Im Bereich höherer p_{O_2} weisen alle Materialien, vor allem bei den höheren Temperaturen, eine deutliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom p_{O_2} auf, was

anhand einer positiven Steigung sichtbar ist. In wasserstoff- und wasserdampfhaltigen Atmosphären findet nach den untenstehenden quasi-chemischen Reaktionen (Gl. 4.1 + Gl. 4.2) eine Protonierung statt:



Die Protonierung verläuft exotherm, was bei zunehmender Temperatur durch die abnehmende Protonenkonzentration schließlich zu einer Änderung des Leitungsmechanismus führt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für mischleitende Materialien. Bei höheren Temperaturen kommen andere positiv geladene Spezies, wie Elektronenlöcher h^\bullet und Sauerstoff-Leerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$, ins Spiel. Auf diese Weise kann die Gesamtladung durch den Mangel an Protonen ausgeglichen werden. Gleichung 4.3 zeigt die Bildung von Elektronenlöchern h^\bullet beim Einbau von O_2 in das Kristallgitter eines Mischleiters.



$BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (Abbildung 4.3.a) zeigt im gesamten untersuchten pO_2 -Bereich bis zu einer Temperatur von 600 °C vorwiegend ionische Leitfähigkeit, was im Diagramm als Horizontale erkennbar ist. Im Bereich höherer pO_2 zeigt es ab 600 °C auch p-Leitfähigkeit (Lochleitung), was in dem Diagramm als positive Steigung zu sehen ist. Bei Betrachtung entsprechender Werte aus der Literatur liegen die Werte in einem vergleichbaren Bereich [BAB07].

Das substituierte Bariumzirkonat $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (Abbildung 4.3.b) zeigt im Bereich höherer pO_2 ab einer Temperatur von 700 °C p-Leitfähigkeit, also neben der ionischen Leitfähigkeit auch einen elektronischen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit. Dieser steigt mit zunehmender Temperatur deutlich an, übersteigt den Wert von $4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ aber nicht. Auch hier liegen die Werte im Bereich der Literaturwerte [BAB07].

$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-\delta}$ (Abbildung 4.3.c) zeigt im Gegensatz zu $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ und $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ bereits bei 400 °C Lochleitung. Die pO_2 -Abhängigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an und ist im Bereich von 700 °C bis 900 °C signifikant größer.

Insgesamt zeigt $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ bei hohen $p\text{O}_2$ und bei den höheren Temperaturen ab 600 °C mit knapp über 0,01 S/cm bei 900 °C die höchste Gesamtleitfähigkeit. Verbindungen des Typs $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0,9-x)}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, wie z.B. das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$, sind aus der Literatur bereits als reine Protonenleiter unter feuchten H_2 -Atmosphären bekannt [RIC09], [RIC11]. Dieser Austausch führt bei substituierten Bariumzirkonaten des Typs $\text{BaM}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Yb}$) zu einer etwa 10%-igen Steigerung der Gesamtleitfähigkeit [SLA95]. Durch die Substitution von Yttrium gegen Ytterbium war es wie gezeigt möglich, neben der ionischen auch elektronische Leitfähigkeit in das Material einzubringen.

Die Gesamtleitfähigkeiten der drei untersuchten Materialien liegen mit 10^{-4} S/cm bis 10^{-2} S/cm in einem relativ ähnlichen Bereich und decken sich mit Werten aus der Literatur [BAB07]. Ein Vergleich der Materialien untereinander zeigt, dass $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ gegenüber $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sowohl im gesamten $p\text{O}_2$ -Bereich als auch bei allen Temperaturen insgesamt höhere Leitfähigkeiten besitzt. Dies führt zu der Vermutung, dass die Zugabe geringer Mengen Ni zu $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ einen positiven Effekt auf die elektrische Gesamtleitfähigkeit ausübt. Im Bereich niedriger $p\text{O}_2$ zeigt $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ bei allen Temperaturen die höchste Leitfähigkeit. Im Bereich hoher $p\text{O}_2$ zeigt $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ bis 600 °C eine niedrigere, bei höheren Temperaturen mit knapp über 10^{-2} S/cm allerdings eine deutlich höhere p-Leitfähigkeit und auch Gesamtleitfähigkeit als $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Die elektrische Gesamtleitfähigkeit wird sich in den Atmosphären unter kraftwerksnahen Bedingungen aufgrund der höheren H_2 -Konzentrationen möglicherweise abweichend verhalten. Leitfähigkeitsmessungen unter kraftwerksnahen Gasatmosphären sind jedoch mit einem sehr hohen apparativen Aufwand und aufgrund der Explosionsgefahr mit einem nicht unerheblichen Sicherheitsrisiko verbunden und wurden bisher nicht durchgeführt. Für allgemeine Untersuchungen der elektrischen Gesamtleitfähigkeit sind die hier durchgeführten Messungen in jedem Fall ausreichend aussagekräftig und zudem besser mit Literaturwerten vergleichbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle drei Materialien für den geplanten Anwendungsbereich von 600 °C bis 900 °C vielversprechende Gesamtleitfähigkeiten im für die spätere Anwendung aufweisen. $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ zeigt in dem zum

Reaktoreingang analogen Sauerstoffpartialdruckbereich bei 600 °C ($p_{O_2} = 10^{-19}$ atm) und 900 °C ($p_{O_2} = 10^{-16}$ atm) eine etwas niedrigere Gesamtleitfähigkeit als $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. Im p_{O_2} -Bereich, der dem am Reaktorausgang entspricht, zeigt $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-\delta}$ bei 600 °C (10^{-19} atm) eine etwas niedrige, bei 900 °C (10^{-10} atm) jedoch eine etwas höhere Gesamtleitfähigkeit als $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$.

4.1.2 Stabilität von Membranmaterialien unter kraftwerksnahen Bedingungen

Für die grundsätzliche Untersuchung der thermochemischen Stabilität wird eine größtmögliche Kontaktfläche zwischen Material und Gas angestrebt, um mögliche Reaktionen zu begünstigen. Aus diesem Grund wurden die Materialien in Form ungesinterter Tabletten ausgelagert. Auf diese Weise werden auch Hinweise über die Langzeitstabilität gewonnen, da durch die große Kontaktfläche langsam ablaufende Reaktionen vermehrt ablaufen. Die Phasenzusammensetzung gibt Hinweise auf die Zersetzung des Materials oder die Bildung neuer Phasen, wie z.B. Carbonate oder Hydroxide, die durch eine Reaktion mit CO_2 bzw. H_2O entstehen können.

Festlegung von Versuchsbedingungen

Im Hinblick auf eine gute Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit von Ergebnissen ist es notwendig, genau definierte Gaszusammensetzungen für alle Experimente zu verwenden. Diese sollen möglichst reale Zusammensetzungen der Gase bei der geplanten Anwendung widerspiegeln. Mögliche Verunreinigungen werden in enger Zusammenarbeit mit dem IEK-2 im Rahmen der Dissertation von E. Forster betrachtet [FOR15].

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gaszusammensetzungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. M. Müller und E. Forster (IEK-2) sowie Dr. S. Schiebahn (IEK-3) auf der Grundlage verschiedener Prozess-Studien zur Simulation eines IGCC-Kraftwerkes festgelegt [SCH13]. In einem CO-Shift-Membranreaktor besteht eine große Asymmetrie zwischen der Zusammensetzung des Gases, das in den Reaktor eintritt, und dem Gas, das ihn nach dem CO-Shift wieder verlässt. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die thermochemische und mikrostrukturelle Stabilität der Materialien in den verschiedenen Gasatmosphären, denen sie ausgesetzt sind, zu untersuchen.

Am Reaktoreingang besteht das Gas aus einem mit Wasserdampf angereicherten Synthesegas, das im Folgenden vereinfacht als Synthesegas bezeichnet wird. Das Verhältnis von H_2O und CO wurde dabei analog zu den Bedingungen im Kraftwerk auf 1,5:1 festgelegt, um die Bildung von elementarem Kohlenstoff aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes und dem damit verbundenen Verlust von CO für die Reaktion entgegenzuwirken. Im Bereich des Reaktorausganges nach der CO -Shift-Reaktion und der simultanen Abtrennung von H_2 besteht das Gas im Wesentlichen aus dem bei der Reaktion gebildeten CO_2 und einem Rest H_2O , der nicht umgesetzt wurde. Dieses Gasgemisch wird im Folgenden als Retentat bezeichnet. Tabelle 4.5 zeigt die genaue Zusammensetzung der Gase am Reaktoreingang und -ausgang. Bei den definierten Gaszusammensetzungen handelt es sich zwar um realitätsnahe, aber dennoch modellhafte Zusammensetzungen.

Tabelle 4.5: Gaszusammensetzungen für die Stabilitätsuntersuchungen.

Gaskomponente	Reaktoreingang (Synthesegas) / Vol.-%	Reaktorausgang (Retentat) / Vol.-%
H_2	15	0,1
CO_2	-	90
CO	34	-
H_2O	51	9,9

$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$

In Abbildung 4.4 sind Pulverdiffraktogramme vor und nach den Auslagerungen in der **Synthesegas**-Atmosphäre zu sehen.

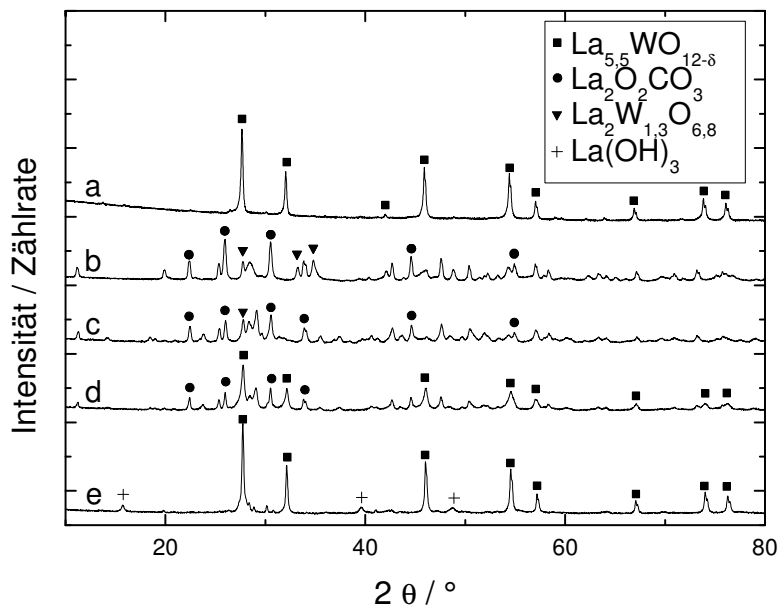


Abbildung 4.4: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Synthesegas**-Atmosphäre (51 Vol.-% H_2O , 34 Vol.-% CO , 15 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Nach den Auslagerungen bei 600 °C und 700 °C ist die ursprüngliche Zusammensetzung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nicht mehr zu erkennen. Dieses hat sich durch Bildung des Dioxicarbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ vermutlich in $\text{La}_2\text{W}_{1,3}\text{O}_{6,8}$ und weitere, nicht identifizierbare Nebenphasen zersetzt. Nach der Auslagerung bei 800 °C erkennt man neben $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und $\text{La}_2\text{W}_{1,3}\text{O}_{6,8}$ auch wieder die ursprüngliche Zusammensetzung. Diese ist jedoch nicht als dominierende Hauptphase zu erkennen. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ ist also im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C in der synthesegas-analogen Gasatmosphäre chemisch nicht stabil. Nach der Auslagerung bei 900 °C zeigt das Diffraktogramm $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ als dominierende Phase. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die geringere Stabilität des Dioxicarbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Hier ist auch die beginnende Bildung einer Nebenphase von $\text{La}(\text{OH})_3$ zu erkennen. Dieses hat sich vermutlich beim Abkühlen aus La_2O_3 durch die Anwesenheit des Wassers in der Synthesegasatmosphäre gebildet (Gl. 4.3).



Die Bildung von La_2O_3 ist möglicherweise thermodynamisch bedingt. Die Abbildung 4.5 zeigt dazu ein Diagramm, in dem die thermodynamische Stabilität des Einphasigkeitsbereiches von Lanthanwolframat für verschiedene La/W-Verhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist.

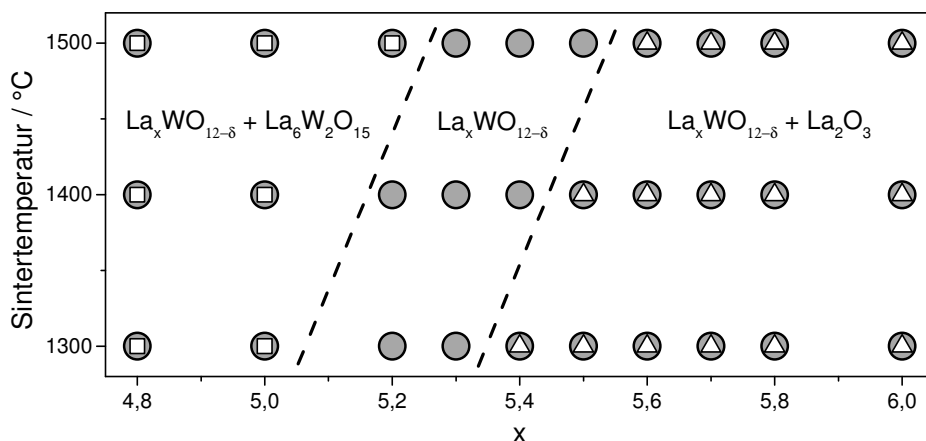


Abbildung 4.5: Thermodynamische Stabilität von einphasigem $\text{La}_x\text{WO}_{12-\delta}$ in Abhängigkeit vom La/W-Verhältnis X und der Temperatur [SEE13a].

Das in dieser Arbeit verwendete $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ ist nach Sinterung bei 1500 °C einphasig, bei niedrigeren Sintertemperaturen ist allerdings die Anwesenheit von La_2O_3 begünstigt. Bei einer Auslagerung über einen längeren Zeitraum bei einer Temperatur außerhalb des entsprechenden Einphasigkeitsbereiches ist also damit zu rechnen, dass sich La_2O_3 bildet. Mit 600 °C bis 900 °C liegt die Temperatur hier wahrscheinlich deutlich außerhalb des Einphasigkeitsbereiches.

Die Bildung von $\text{La}(\text{OH})_3$ aus La_2O_3 verläuft durch die Wasseraufnahme unter deutlicher Volumenzunahme [SEE13a]. Dies hat zur Folge, dass mechanische Spannungen in Probenkörpern entstehen und es dadurch zu Schäden kommen kann. Ob und inwieweit die Anwesenheit dieser geringen Mengen des Hydroxides die mechanische Stabilität und damit die Funktionalität von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Membranen in der späteren Anwendung beeinflusst, ist in zukünftigen Untersuchungen zu klären.

Die Abbildung 4.6 zeigt Pulverdiffraktogramme von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$ vor und nach Auslagerungen in der **Retentat**-Atmosphäre.

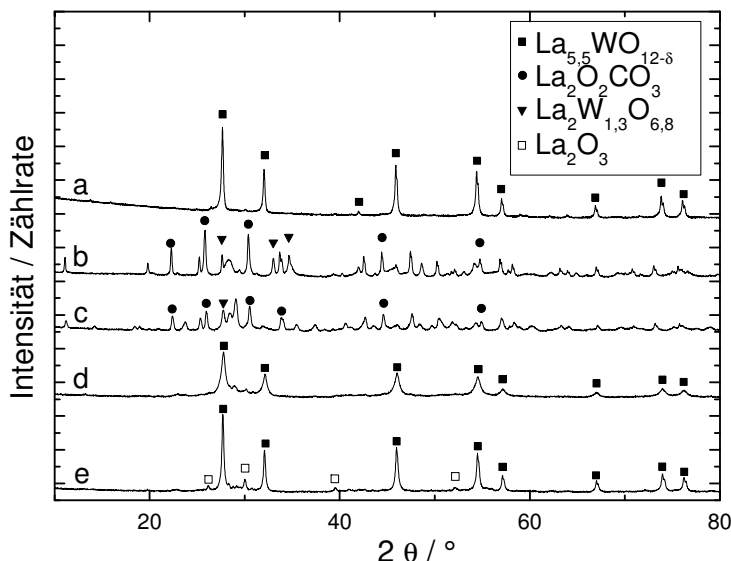


Abbildung 4.6: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$ vor und nach Auslagerungen in **Retentat** (90 Vol.-% CO_2 , 9,9 Vol.-% H_2O , 0,1 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Nach den Auslagerungen bei 600 °C (b) und 700 °C (c) ist analog zu den Auslagerungen in Synthesegas-Atmosphäre die ursprüngliche Zusammensetzung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$ nicht mehr zu erkennen. Die Bildung des Dioxicarbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und die dadurch bedingte Zersetzung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$ in $\text{La}_2\text{W}_{1,3}\text{O}_{6,8}$ und nicht identifizierbare Nebenphasen ist auch hier zu sehen. Nach der Auslagerung bei 800 °C (d) ist die Hauptphase $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$ als dominierende Phase erkennbar. Die Reflexe sind im Vergleich zu dem Pulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials verbreitert. Dies ist auf einen Unterschied in den Korngrößen zurückzuführen, der mit großer Wahrscheinlichkeit auf der Probenpräparation für die XRD-Messungen basiert. Die ausgelagerten Proben wurden im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (Korngröße (mittels XRD bestimmt) ~ 800 nm) vor der Messung sehr intensiv gemahlen (Korngröße < 100 nm), um eine gut homogenisierte Probe zu erhalten.

Das Diffraktogramm (d) weist auf die Anwesenheit geringer Mengen ein oder mehrerer Nebenphasen hin, deren Reflexe jedoch zu klein sind, um die entsprechenden Phasen

identifizieren zu können. Nach der Auslagerung bei 900 °C (e) ist $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ deutlich als dominierende Hauptphase zu erkennen. Daneben sind aber auch mehrere kleine Reflexe von La_2O_3 sichtbar, die auf eine sich bildende Nebenphase hindeuten. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass das La_2O_3 sich durch die thermodynamische Instabilität von einphasigem $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ bildet [SEE13a]. Die Anwesenheit von La_2O_3 und die damit verbundene Bildung von $\text{La}(\text{OH})_3$ aus den oben beschriebenen Gründen ist für spätere Bauteile problematisch, weshalb in weiterführenden Arbeiten zu klären ist, inwieweit dies vermieden werden kann.

Auch für die Untersuchungen zur mikrostrukturellen Stabilität wurden Proben vor und nach den Auslagerungen miteinander verglichen. In Abbildung 4.7 sind REM-Aufnahmen von gesinterten $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Proben vor und nach den Auslagerungen in Synthesegas- und Retentat-Atmosphäre bei 600 °C und 900 °C zu sehen.

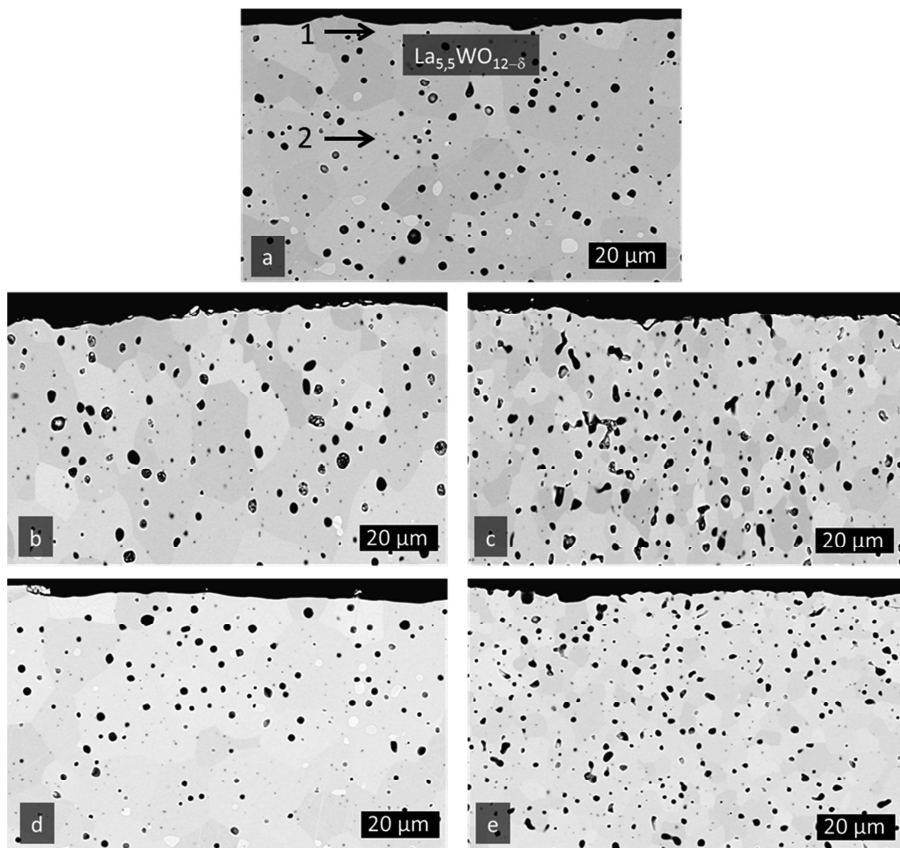


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von **gesinterten** Proben aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Ausgangsmaterial (a), Synthesegas bei 600 °C (b), Synthesegas bei 900 °C (c), Retentat bei 600 °C (d), Retentat bei 900 °C (e). Sinterbedingungen: 12 h, 1500 °C.

Die Mikrostruktur der Probe im Ausgangszustand (a) zeigt insgesamt eine sehr homogene Zusammensetzung des Materials mit einer Korngröße von etwa 5 bis 10 μm . Es liegt eine weitestgehend dichte Struktur mit einigen geschlossenen Poren vor, was typisch ist für Probenkörper aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ bei den verwendeten Sinterbedingungen [SEE13a]. Die Poren besitzen eine maximale Größe von 3 μm . Die Oberfläche zeigt keine Risse, Abplatzungen oder Ähnliches. Im Bereich der beiden im Bild markierten Punkte wurden EDX-Spektren aufgenommen, die Elementkonzentrationen sind als Atomprozente in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Quantitative EDX-Analyse einer gesinterten Probe von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$.

Elementkonzentration / Atom-%			
Punkt	La	W	O
1	29	5,8	65
2	30	5,6	65
SOLL	30	5,4	65

Ein Vergleich der mittels EDX bestimmten Elementkonzentrationen mit den Soll-Werten zeigt sowohl für den Randbereich als auch im Inneren der Probe die korrekte Zusammensetzung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Durch das Sintern des Materials wurde demnach keine Zersetzung der ursprünglichen Phase wie in Abbildung 4.5 beschrieben, induziert.

Ein Vergleich der REM-Aufnahmen vor und nach den Auslagerungen zeigt insgesamt nur geringe Unterschiede. Bei den beiden Aufnahmen nach Auslagerung sind zum Teil leichte Abtragungen an der Oberfläche zu beobachten. Dies ist ein typisches Phänomen solcher Proben und ist, wie die etwas erhöhte Porosität der Proben c und e, mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Probenpräparation zurückzuführen. Die mikrostrukturelle Stabilität der gesinterten Proben ist bei Auslagerung in beiden Atmosphären unabhängig von der Temperatur sehr gut. Dieser Befund steht zunächst im Widerspruch zu der geringen chemischen Stabilität des Materials bei Temperaturen unter 900 °C. Aufgrund der wesentlich geringeren Oberfläche von gesinterten gegenüber ungesinterten Proben hat die Versuchsdauer von 72 h hier offensichtlich nicht ausgereicht, um signifikante mikrostrukturelle Veränderungen im Material hervorzurufen. Betrachtet man dazu auch die Pulverdiffraktogramme von gesinterten Proben nach den Auslagerungen (Abbildung 4.8), so bestätigt sich diese Vermutung.

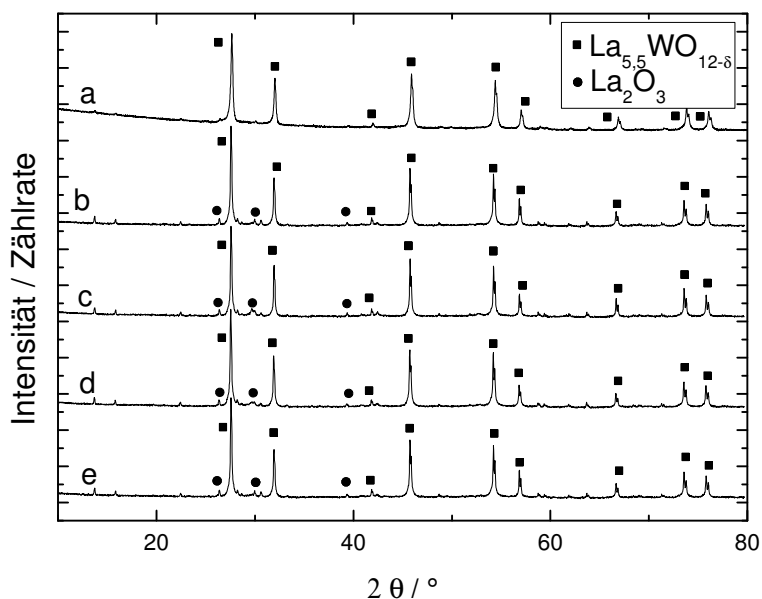


Abbildung 4.8: Pulverdiffraktogramme von **gesinterten** Proben aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ vor (a) und nach Auslagerungen in **Synthesegas** bei 600 °C (b) und 900 °C (c) sowie in **Retentat** bei 600 °C (d) und 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Die Diffraktogramme zeigen im Vergleich zum einphasigen Ausgangsmaterial fast keine Veränderungen. Sowohl nach 600 °C als auch nach 900 °C ist in beiden Gasatmosphären lediglich die Bildung sehr kleiner Reflexe von La_2O_3 zu erkennen. Vor allem die Diffraktogramme der Auslagerungen bei 600 °C weisen einen deutlichen Kontrast zu denen der ungesinterten Proben auf.

Nach den durchgeführten Untersuchungen lässt sich zu der thermochemischen Stabilität von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ zusammenfassend sagen, dass dieses Material im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C nicht für den Einsatz in einem CO-Shift-Membranreaktor geeignet ist. Bei 900 °C ist die Stabilität sowohl in der Synthesegas- als auch in der Retentat-Atmosphäre deutlich besser als bei niedrigeren Temperaturen. Die Bildung der Nebenphasen $\text{La}(\text{OH})_3$ in Synthesegas-Atmosphäre bzw. La_2O_3 in der Retentat-Atmosphäre ist kritisch zu bewerten. Im Hinblick auf die geplante Anwendung ist zu klären, inwieweit die mechanische Stabilität von späteren Bauteilen im IGCC-Kraftwerk dadurch beeinträchtigt wird. Bei Temperaturen unterhalb von 900 °C ist die Bildung von Carbonaten sowohl in der Synthesegas-Atmosphäre am Reaktoreingang als auch in der Retentat-Atmosphäre am Reaktorausgang sehr stark begünstigt, was beim späteren Anfahren des Reaktors zu Problemen führen kann. Die

mikrostrukturelle Stabilität von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ ist unter den getesteten Bedingungen über den gesamten Temperaturbereich in beiden Gasatmosphären als sehr gut anzusehen.

$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Das substituierte Bariumzirkonat mit der Zusammensetzung $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ wird in der Literatur als guter Kompromiss zwischen chemischer Stabilität in CO_2 -haltigen Atmosphären und guter Mischleitfähigkeit beschrieben [BAR08](Abschnitt 2.4). Die Abbildung 4.9 zeigt Pulverdiffraktogramme von ungesinterten Tabletten aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ im Ausgangszustand und nach den verschiedenen Auslagerungen in **Synthesegas-Atmosphäre**.

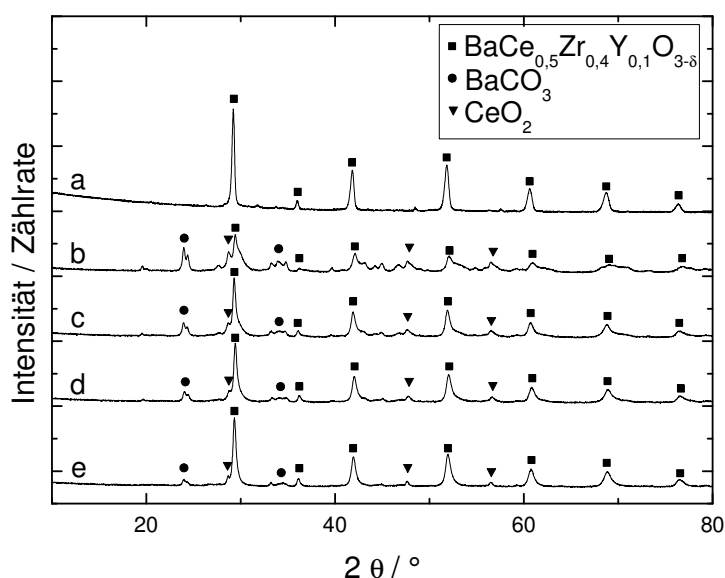


Abbildung 4.9: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Synthesegas-Atmosphäre** (51 Vol.-% H_2O , 34 Vol.-% CO , 15 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Nach der Auslagerung bei 600 °C (b) ist eine deutliche Degradation der ursprünglichen Phase zu erkennen. Hier bildet sich zum einen BaCO_3 , es ist aber auch die Bildung von CeO_2 sowie nicht identifizierbarer Nebenphasen zu erkennen. Die thermodynamisch begünstigte Bildung von Carbonaten wie BaCO_3 bei niedrigeren Temperaturen in CO_2 -haltigen Atmosphären wurde bereits diskutiert. Da die verwendete Atmosphäre nur sehr wenig CO_2 enthält, liegt die Vermutung nahe, dass allgemein kohlenstoffhaltige Atmosphären mit einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) die Carbonatisierung begünstigen. Der bei 600 °C vorliegende

pO_2 ist mit 10^{-24} atm (Abschnitt 4.2) als sehr niedrig anzusehen. Die Bildung von CeO_2 ist vermutlich, analog zu den Ergebnissen der Sinterstudie, auf die Abnahme der Bariumkonzentration durch die Carbonatbildung zurückzuführen.

Die Pulverdiffraktogramme der Proben nach den Auslagerungen bei 700 °C (c), 800 °C (d) und 900 °C (e) sehen untereinander recht ähnlich aus. Sie zeigen alle die ursprüngliche Phase des $BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ als Hauptphase. Es sind verglichen mit dem Ausgangsmaterial Reflexverbreiterungen zu erkennen, die aus bereits genannten Gründen sehr wahrscheinlich präparationsbedingt sind. Neben der Hauptphase sind außerdem auch hier $BaCO_3$ und CeO_2 als Nebenphasen vorhanden. Es ist gut zu erkennen, dass die Ausbildung der Nebenphasen mit zunehmender Temperatur, also von 700 °C nach 900 °C, immer schwächer wird. Dies entspricht den Erwartungen, da die thermodynamische Stabilität von Carbonaten, wie dem $BaCO_3$, mit steigender Temperatur abnimmt und dadurch die Stabilität des substituierten Bariumzirkonates zunimmt.

In Abbildung 4.10 sind die Pulverdiffraktogramme von ungesinterten Tabletten vor und nach den Auslagerungen bei verschiedenen Temperaturen in **Retentat**-Atmosphäre zu sehen.

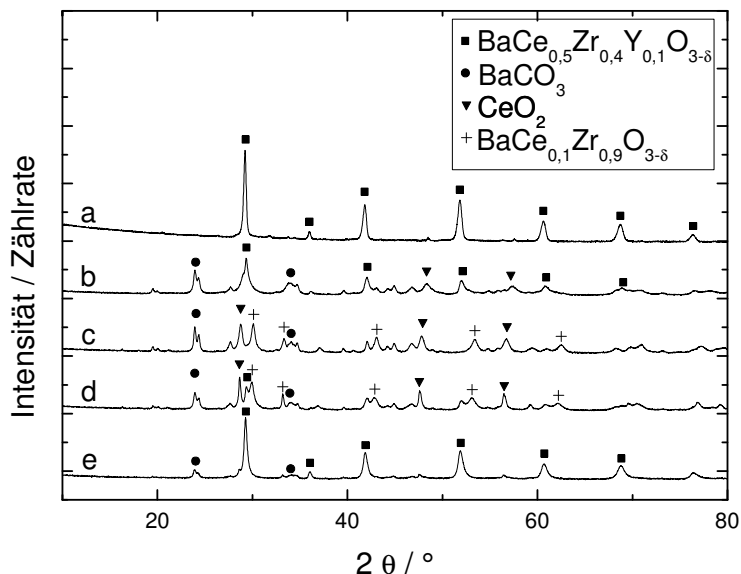


Abbildung 4.10: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Retentat** (90 Vol.-% CO_2 , 9,9 Vol.-% H_2O , 0,1 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Analog zu der Auslagerung bei 600 °C in Synthesegas-Atmosphäre ist auch hier nach 600 °C (b) eine Zersetzung der ursprünglichen Phase zu erkennen, so dass diese nicht mehr als dominierende Hauptphase vorliegt. Es bilden sich auch hier BaCO_3 und CeO_2 , die entsprechenden Reflexe sind jedoch weniger stark ausgebildet als bei der Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre.

Die Diffraktogramme der Proben nach den Auslagerungen bei 700 °C (c) und 800 °C (d) sehen einander recht ähnlich, unterscheiden sich aber bezüglich der Phasenzersetzung deutlich von den entsprechenden Diffraktogrammen nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre. Das $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ hat sich durch die Bildung von BaCO_3 und CeO_2 anscheinend in die sehr zirkoniumreiche Phase $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ umgewandelt. Die ursprüngliche Phase des $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ist im Diffraktogramm nach 700 °C (c) gar nicht mehr zu erkennen. Nach Auslagerung bei 800 °C zeigt das Diffraktogramm (d) bei 2θ -Winkeln von etwa 30°, 43° und 52° kleine Reflexe des kubischen $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Verglichen mit den Auslagerungen in Synthesegas-Atmosphäre zeigt sich hier bei 700 °C (c)

und 800 °C (d) also eine deutlich schlechtere Phasenstabilität. Dies ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit der großen Mengen CO_2 zurückzuführen, welche die Stabilität des BaCO_3 begünstigen. Das Diffraktogramm (e) weist eine große Ähnlichkeit zu dem analogen Diffraktogramm nach der Synthesegas-Auslagerung auf. Auch hier ist die kubische Struktur des ursprünglichen Bariumzirkonates $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ als dominierende Hauptphase zu sehen. Daneben sind aber ebenfalls schwach ausgeprägte Reflexe von BaCO_3 und CeO_2 zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch das $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ als Membranmaterial in einem CO-Shift-Membranreaktor im Hinblick auf die thermochemische Stabilität im Bereich von 600 °C bis 800 °C ungeeignet ist. Für den Einsatz bei Temperaturen ab 900 °C ist zu klären, inwieweit die Bildung geringer Mengen BaCO_3 und CeO_2 einen Einfluss auf die Materialeigenschaft hat. Dazu sind Langzeituntersuchungen unter den verwendeten Bedingungen von großem Interesse. Außerdem ist auch hier zu klären, inwieweit die Instabilitäten unterhalb der Anwendungstemperaturen zu Problemen bei der Handhabung wie zum Beispiel dem Anfahren des Membranreaktors führen können.

BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ}

Aufgrund der ungünstigen Ergebnisse bezüglich der thermochemischen Stabilität von La_{5,5}WO_{12-δ} und BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} und dem Wissen, dass substituierte Bariumzirkonate mit höherem Zirkoniumanteil und gleichzeitig geringerem Cergehalt eine bessere chemische Stabilität in CO₂-haltigen Atmosphären besitzen [HYU99], wurde für weitere Stabilitätsuntersuchungen das substituierte Bariumzirkonat mit der Stöchiometrie BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} synthetisiert und charakterisiert. Zusätzlich wurde Yttrium durch Ytterbium ersetzt, um die zu erwartenden Verluste der spezifischen Leitfähigkeit so weit wie möglich zu reduzieren [SLA95]. Die entsprechenden Leitfähigkeitsmessungen wurden im Abschnitt ‚Elektrische Gesamtleitfähigkeit‘ dieses Kapitels vorgestellt. Die Abbildung 4.11 zeigt die Pulverdiffraktogramme von ungesinterten Proben des BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} vor und nach Auslagerungen in **Synthesegas**-Atmosphäre bei 600 °C bis 900 °C.

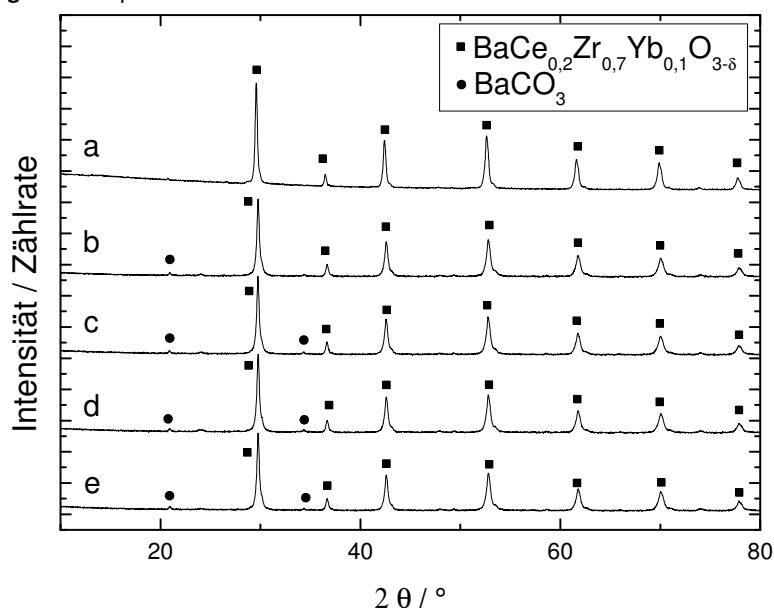


Abbildung 4.11: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} vor und nach Auslagerungen in **Synthesegas** (51 Vol.-% H₂O, 34 Vol.-% CO, 15 Vol.-% H₂); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Die Diffraktogramme nach den Auslagerungen (b – e) entsprechen weitestgehend dem des Ausgangsmaterials (a). Nach allen Auslagerungen sind lediglich kleine Reflexe einer Nebenphase zu erkennen, die auf die Bildung geringer Mengen BaCO₃ hindeuten. Die thermochemische Stabilität von BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,1}O_{3-δ} ist in der Synthesegasatmosphäre über den

gesamten untersuchten Temperaturbereich als sehr gut anzusehen. Die Bildung geringer Mengen BaCO_3 sollte jedoch in Langzeituntersuchungen mit Hinblick auf Auswirkungen auf die Eigenschaften des Materials untersucht werden.

Abbildung 4.12 zeigt die Pulverdiffraktogramme von ungesinterten Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Retentat**-Atmosphäre.

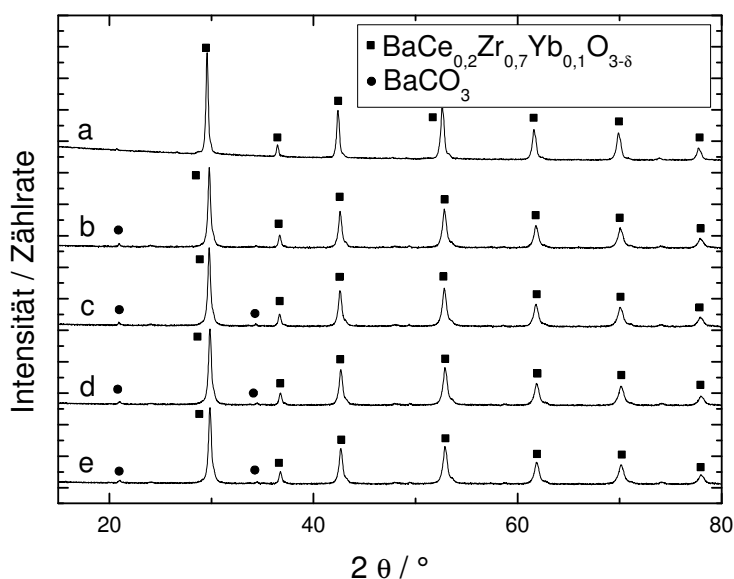


Abbildung 4.12: Pulverdiffraktogramme von ungesinterten Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Retentat** (90 Vol.-% CO_2 , 9,9 Vol.-% H_2O , 0,1 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Analog zu den Auslagerungen in der Synthesegas-Atmosphäre weisen auch hier alle Diffraktogramme nach den Auslagerungen (b – e) sehr große Ähnlichkeit untereinander und im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf. Die beginnende Bildung der Nebenphase aus BaCO_3 ist auch hier zu sehen.

Das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ weist also insgesamt eine sehr gute thermochemische Stabilität bezüglich der geplanten Anwendung auf. Verglichen mit dem zuvor untersuchten substituierten Bariumzirkonat $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ gilt dies insbesondere auch für den niedrigeren Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C. Als Ursache dafür ist die Zugabe von mehr Zirkonium und weniger Cer als sehr wahrscheinlich anzusehen.

Stabilitätsuntersuchungen an gesinterten Proben dieses Materials wurden nicht durchgeführt, da die Herstellung dichter Probenkörper problematisch war. Eine am Ende dieses Kapitels vorgestellte Untersuchung der Phasenstabilität von substituierten Bariumzirkonaten beschreibt diese Problematik.

$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$

Neben der Entwicklung eines thermochemisch stabilen Materials wie dem $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ wurde im Rahmen dieser Arbeit auch nach einer Möglichkeit gesucht, um dichte und phasenstabile Probenkörper herzustellen. Dazu wurde das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ durch die Zugabe geringer Mengen Ni als Sinteradditiv modifiziert. Es wurde ein Teil des Ytterbiums durch Nickel ersetzt und so das substituierte Bariumzirkonat mit der Stöchiometrie $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ erhalten. Die Abbildung 4.13 zeigt Pulverdiffraktogramme von ungesinterten Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in der **Synthesegas**-Atmosphäre.

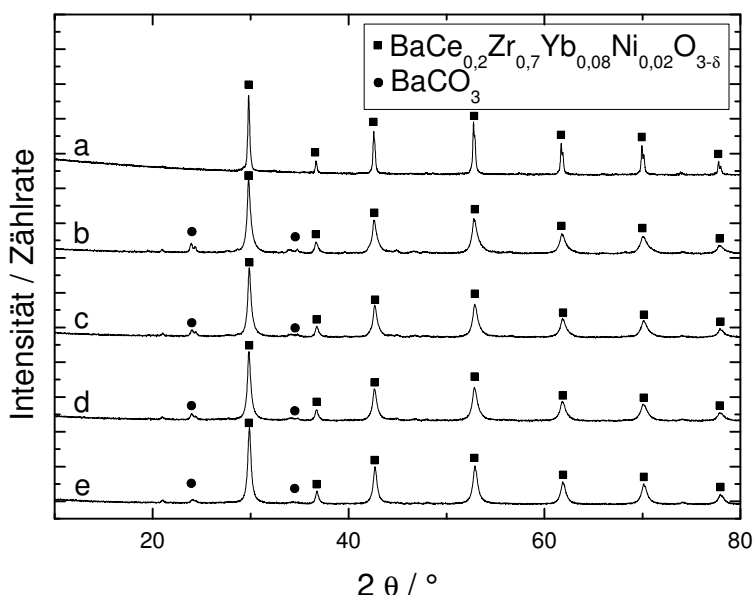


Abbildung 4.13: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Synthesegas** (51 Vol.-% H_2O , 34 Vol.-% CO , 15 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Dieses Material verhält sich analog zu $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ und zeigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C eine hervorragende thermodynamische Stabilität in der Synthesegas-Atmosphäre eines IGCC-Kraftwerkes. Die Zugabe von

Nickel hat also keinen messbaren, negativen Einfluss auf die thermochemische Stabilität dieses Materials.

In Abbildung 4.14 sind entsprechend die Diffraktogramme von ungesinterten Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in der Retentat-Atmosphäre zu sehen.

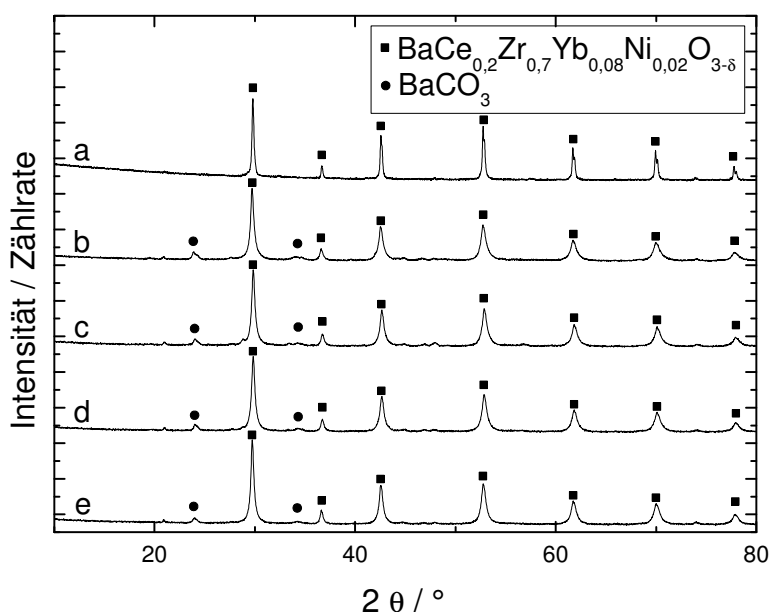


Abbildung 4.14: Pulverdiffraktogramme von **ungesinterten** Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in **Retentat** (90 Vol.-% CO_2 , 9,9 Vol.-% H_2O , 0,1 Vol.-% H_2); Ausgangsmaterial (a), bei 600 °C (b), bei 700 °C (c), bei 800 °C (d), bei 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Auch diese Ergebnisse belegen die hervorragende thermochemische Stabilität von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ im gesamten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C. An diesem Material wurden auch Untersuchungen an gesinterten Probenkörpern durchgeführt. Die Abbildung 4.15 zeigt die REM-Aufnahmen von gesinterten Probenkörpern aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ vor und nach Auslagerungen in Synthesegas- und Retentat-Atmosphäre bei 600 °C und 900 °C.

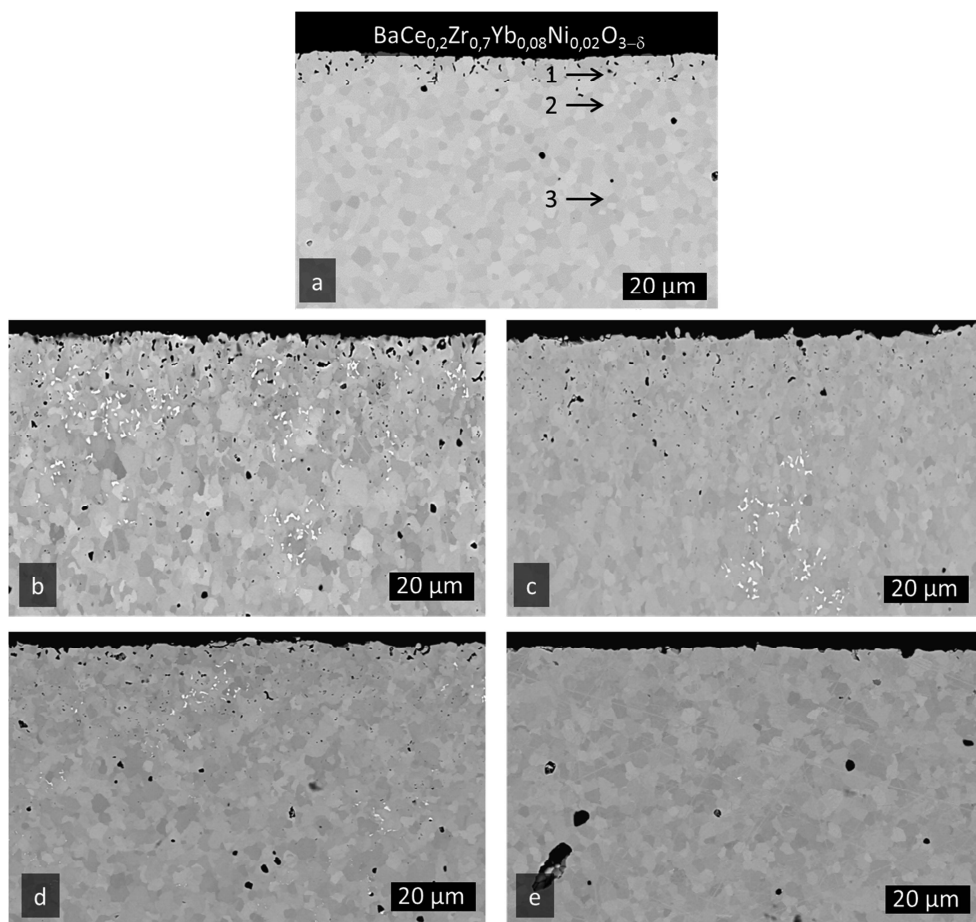


Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von **gesinterten** Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$. Ausgangsmaterial (a), Synthesegas bei 600 °C (b), Synthesegas bei 900 °C (c), Retentat bei 600 °C (d), Retentat bei 900 °C (e). Sinterbedingungen: 5 h, 1500 °C.

Die Probe im Ausgangszustand (a) weist eine sehr homogene Mikrostruktur mit Korngrößen im Bereich von 1 µm bis 5 µm auf. An der Oberfläche ist eine etwa 5 µm breite Zone mit leichter Porosität zu erkennen. Es besteht die Möglichkeit, dass dies auf ein Abdampfen geringer mengen Barium zurückzuführen ist. In der in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Untersuchung der Phasenstabilität wird diese Beobachtung detailliert betrachtet. An den drei im Bild indizierten Stellen wurden EDX-Analysen der Probe aufgenommen (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Quantitative EDX-Analyse einer gesinterten Probe von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$.

Punkt	Elementkonzentration / Atom-%					
	Ba	Ce	Zr	Yb	Ni	O
1	21	3,5	16	2,0	n.n.	57
2	21	3,5	15	2,3	n.n.	58
3	20	3,9	15	2,3	n.n.	58
SOLL	20	4	14	1,6	0,4	60

Die Analysen weisen sowohl für den leicht porösen Bereich am Rand als auch für das Innere der Probe eine Elementverteilung im Bereich der erwarteten Elementkonzentrationen auf. Es sind vereinzelt Körner mit dunkler Färbung zu erkennen. Deren Zusammensetzung zeigt gemäß EDX-Analyse die Anwesenheit von Nickel. Das entsprechende EXD-Spektrum befindet sich im Anhang. Aufgrund dessen ist zu vermuten, dass das Nickel entweder nicht vollständig, ungleichmäßig oder gar nicht in die Kristallstruktur des Perowskites eingebaut wurde.

Ein Vergleich der REM-Aufnahmen nach den Auslagerungen (b – e) zeigt im Vergleich zum Ausgangszustand keine signifikanten Änderungen der Mikrostruktur. $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ weist also in beiden untersuchten Gasatmosphären und Temperaturen auch eine sehr gute mikrostrukturelle Stabilität auf. Die in Abbildung 4.16 gezeigten Pulverdiffraktogramme der gesinterten Proben bestätigen dies.

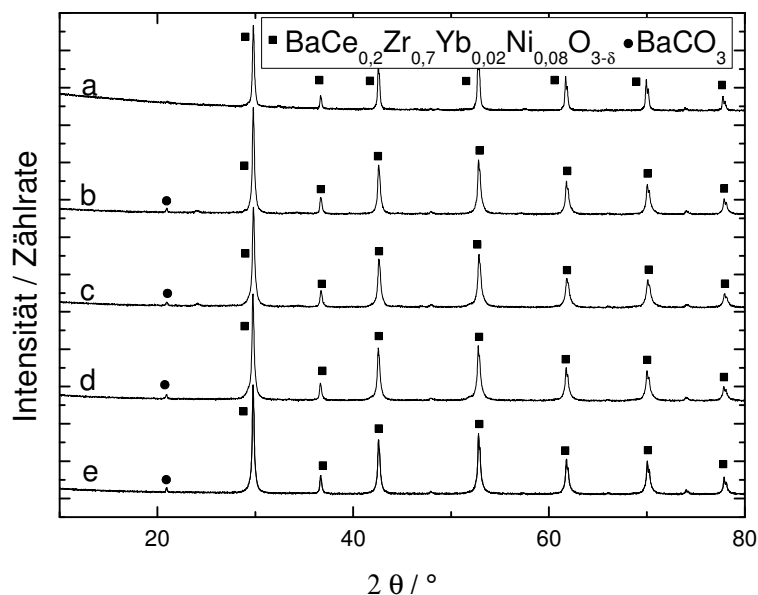


Abbildung 4.16: Pulverdiffraktogramme von gesinterten Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ vor (a) und nach Auslagerungen in **Synthesegas** bei 600 °C (b) und 900 °C (c) sowie in **Retentat** bei 600 °C (d) und 900 °C (e). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Das Material $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ist von allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranmaterialien am besten für den Einsatz im CO-Shift-Membranreaktor eines IGCC-Kraftwerkes geeignet. Es zeigt neben einer hervorragenden thermochemischen Stabilität über einen weiten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C unter den sehr anspruchsvollen Gasatmosphären am Reaktoreingang und –ausgang auch eine sehr gute mikrostrukturelle Stabilität. $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ weist eine sehr gute thermochemische Stabilität auf, die Herstellung von dichten Probenkörpern zeigte sich jedoch als problematisch.

4.1.3 Untersuchung der Phasenstabilität von substituierten Bariumzirkonaten

Im Verlauf der Stabilitätsuntersuchungen hat sich bei der Herstellung dichter, gesinteter Probenkörper gezeigt, dass bei $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ein Ausbau von CeO_2 aus dem perowskitischen Kristallgitter auftritt. Daraus hat sich die Notwendigkeit einer Untersuchung der Phasenstabilität der substituierten Bariumzirkonate ergeben. Diese sind allgemein dafür bekannt, dass sehr hohe Sintertemperaturen von bis zu 1800 °C und mitunter lange Sinterzeiten bis zu 40 h benötigen werden, um dichte Probenkörper herzustellen [BAB07]. Die Gasdichtigkeit ist eine Grundvoraussetzung für die Herstellung mischleitender Membranen zur Gastrennung.

Für die Herstellung von dichten Proben aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ wird laut Literatur eine Temperaturbehandlung bei 1700 °C über einen Zeitraum von 30 h benötigt [ESC12]. Die Abbildung 4.17 zeigt die Pulverdiffraktogramme von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ als Pulver im Ausgangszustand und im gesinterten Probenkörper.

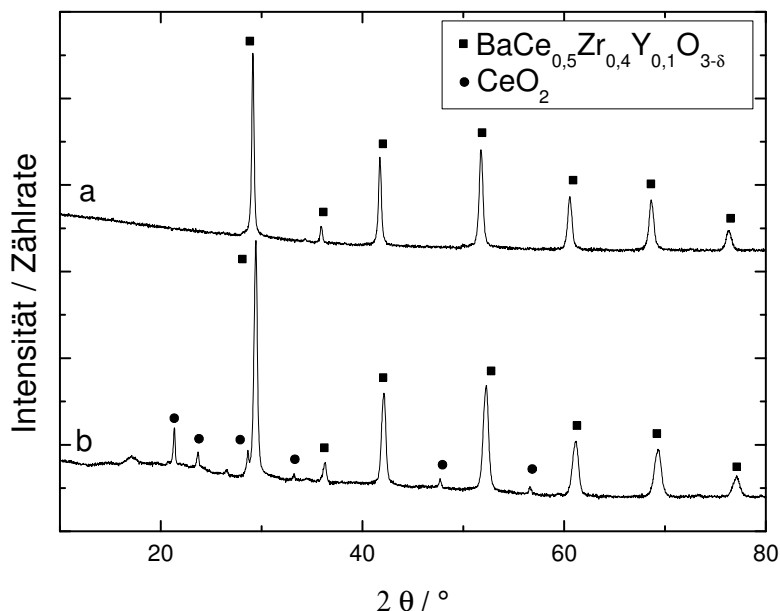


Abbildung 4.17: Pulverdiffraktogramme von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Pulver im Ausgangszustand (a); nach 30 h bei 1700 °C (b). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Das Pulverdiffraktogramm des Materials im Ausgangszustand (a) nach der Synthese für 10 h bei 1500 °C zeigt die einphasige Kristallstruktur des perowskitischen Ausgangsmaterials von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Das Diffraktogramm des gesinterten Probenkörpers (b) zeigt neben den Reflexen des substituierten Bariumzirkonates auch Reflexe einer sich bildenden Nebenphase von CeO_2 . Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass während der langen Sinterzeit von 30 h bei 1700 °C ein Teil des Bariums (A-Kation) verdampft und entsprechend auch B-Kationen aus dem Kristallgitter ausgebaut werden. Da BaZrO_3 bekanntermaßen eine größere chemische Stabilität aufweist als BaCeO_3 , wird also sehr wahrscheinlich zunächst Cer aus dem Kristallgitter ausgebaut [HYU99]. Der mit 4,285 Å etwas kleinere Gitterparameter des Perowskites im Diffraktogramm (b) gegenüber dem des Ausgangszustandes (a) mit 4,318 Å untermauert diese Vermutung.

Die Abbildung 4.18 zeigt die REM-Aufnahme einer für 10 h bei 1700 °C gesinterten Probe von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ mit indizierten Stellen, an denen EDX-Analysen durchgeführt wurden.

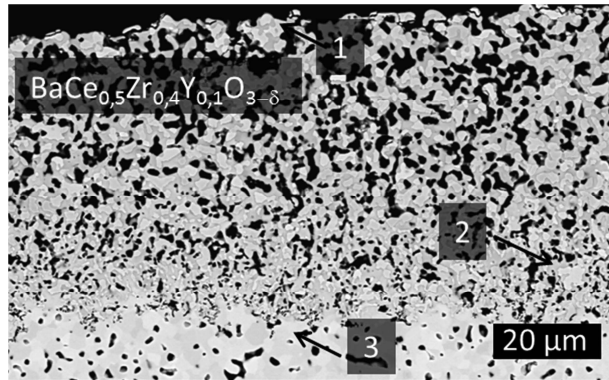


Abbildung 4.18: REM-Aufnahme von einer gesinterten Probe aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Sinterbedingungen: 10 h, 1700 °C, Aufheiz- und Abkühlrate: 2 K/min.

Die Mikrostruktur weist eine sehr breite poröse Zone von etwa 60 µm an der Oberfläche auf. Darunter zeigt sich eine noch nicht vollständig verdichtete Mikrostruktur mit einigen geschlossenen Poren und einer Korngröße von etwa 1 µm. Die EDX-Analyse, die am Punkt 1 durchgeführt wurde, zeigt eine deutliche Verarmung von Barium und Zirkonium im oberen Bereich der porösen Randzone (Tabelle 4.8). Die Konzentration von Cer und auch Yttrium ist gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (mittels ICP-OES verifiziert) hingegen deutlich erhöht.

Tabelle 4.8: Quantitative EDX-Analyse einer gesinterten Probe von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Punkt	Elementkonzentration / Atom-%				
	Ba	Ce	Zr	Y	O
1	0,4	25	1,8	8,7	64
2	21	10	14	0,7	57
3	21	10	8,7	1,9	58
SOLL	20	10	8	2	60

Die Bildung der porösen Randzone sowie die darin detektierte Verarmung von Barium sprechen für eine Verdampfung von Barium während der Temperaturbehandlung. Die erhöhte Cerkonzentration in der Randzone deckt sich auch mit dem Auftreten von Reflexen von CeO_2 im Pulverdiffraktogramm. An Punkt 2 im unteren Teil der porösen Zone liegt eine deutlich erhöhte Zirkonium-Konzentration mit einer gleichzeitigen starken Verarmung an

Yttrium vor. Dies spricht insgesamt für eine schlechte Phasenstabilität von gesinterten Proben aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ im Randbereich. Das dritte EDX-Spektrum, welches unterhalb der porösen Zone im dichteren Bereich der Probe aufgenommen wurde, zeigt eine Elementverteilung, die der mittels ICP-OES verifizierten Zusammensetzung des Ausgangsmaterials entspricht. Die Ergebnisse von REM und EDX demonstrieren, dass bereits nach einem Drittel der für die Herstellung gasdichter Proben benötigten Sinterzeit eine Degradation des Materials, sehr wahrscheinlich durch starke Abdampfung von Barium, stattfindet.

Das substituierte Bariumzirkonat $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ zeigt beim Sintern ab 1600 °C wie das $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ebenfalls die Bildung von CeO_2 . Die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 4.19 zeigen $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ als Pulver (a) und nach verschiedenen Sinterbedingungen (b - d). Dabei wurden alle Probenkörper zunächst für 5 h bei 1500 °C gesintert.

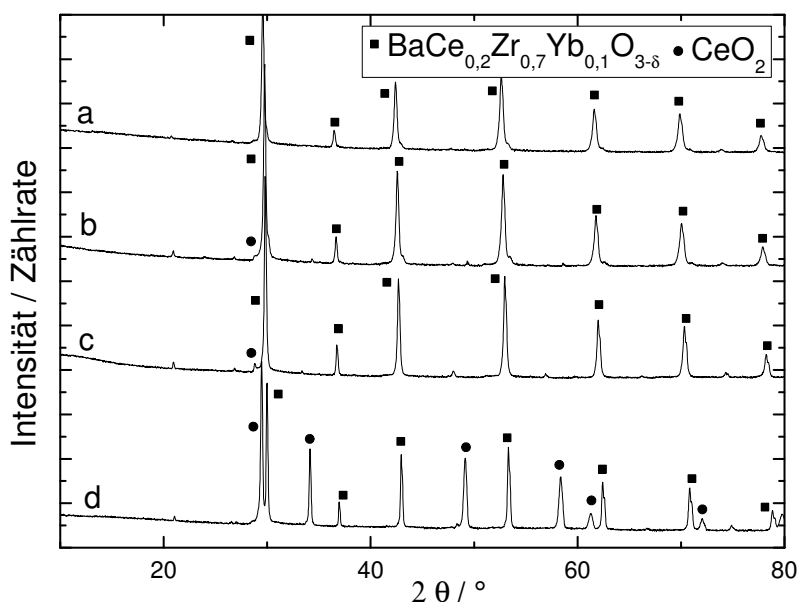


Abbildung 4.19: Pulverdiffraktogramme von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; Pulver im Ausgangszustand (a); nach 5 h bei 1500 °C (b); nach 5 h bei 1500 °C und anschließend 5 h 1600 °C (c); nach 5 h bei 1500 °C und anschließend 30 h bei 1700 °C (d). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Das Diffraktogramm nach 5 h bei 1500 °C (b) entspricht dem des Ausgangszustandes (a). Durch diese Temperaturbehandlung wurde aber wie erwartet keine dichte Probe erhalten. Im Anschluss an die erste Temperaturbehandlung wurde dann eine Probe zusätzlich für 5 h

bei 1600 °C ausgelagert. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm (c) zeigt bei einem 2Θ -Winkel von 29 ° eine kleine Schulter, die bereits auf eine Bildung von CeO_2 hindeutet. Nach einem zweiten Sinterschritt von 30 h bei 1700 °C zeigt das Pulverdiffraktogramm (d) neben dem Ausgangsmaterial die Anwesenheit einer sehr deutlich ausgeprägten Nebenphase von CeO_2 .

Die Abbildung 4.20 zeigt fotografische Aufnahmen von gesinterten Probenkörpern aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nach den drei unterschiedlichen Temperaturbehandlungen.

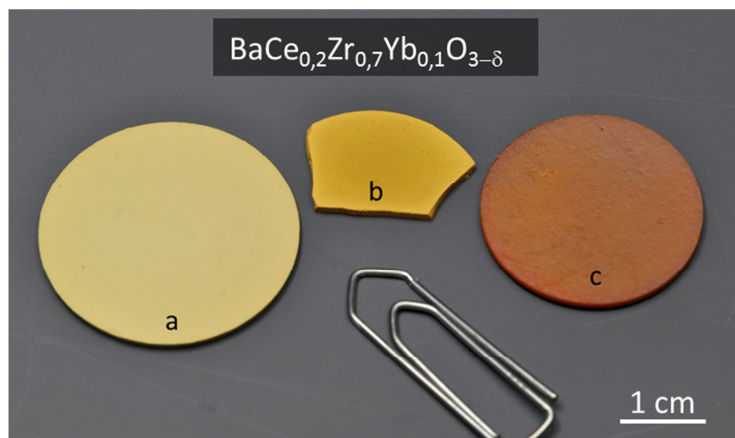


Abbildung 4.20: Fotos von **gesinterten** Tabletten aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$: (a) nach 5 h bei 1500 °C; (b) nach 5 h bei 1500 °C und anschließend 5 h bei 1600 °C; (c) nach 5 h bei 1500 °C und anschließend 30 h bei 1700 °C.

Die Probe nach der Temperaturbehandlung von 5 h bei 1500 °C und anschließend 5 h bei 1600 °C (b) zeigt durch das erneute Sintern eine Farbänderung von beige nach ockergelb. Die Probe nach der zusätzlichen Temperaturbehandlung bei 1700 °C für 30 h (c) zeigt eine karminrote Färbung. Dieser Trend in der Färbung ist vermutlich auf die zunehmende Dichte der Probenkörper zurückzuführen.

Diese Ergebnisse führen insgesamt zu dem Schluss, dass die Herstellung von gasdichten Proben aus $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ über die Sinterung von Festkörperl Pulver nicht unproblematisch ist. Eine mögliche Alternative, die Sinter Eigenschaften von substituierten Bariumzirkonaten zu verbessern, ist die Zugabe eines Sinteradditives wie z.B. Nickel [COS09]. Aufgrund der Ergebnisse aus den Stabilitätsuntersuchungen wurde diese Möglichkeit nur an $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ getestet.

In der Literatur wird beschrieben, dass die Sintertemperatur von substituierten Bariumzirkonaten durch die Zugabe geringer Mengen eines Übergangsmetalloxids wie ZnO, SnO₂ oder NiO bei der Synthese deutlich gesenkt werden kann, ohne Eigenschaften wie die Leitfähigkeit signifikant zu beeinträchtigen [TON10], [BAB05], [COS09]. Die Wahl fiel auf NiO, da Ni im Gegensatz zu Zn und Sn einfache Valenzwechsel zwischen +3 und +2 eingehen kann. B-Kationen mit der Möglichkeit des Valenzwechsels sind für die Perowskitstruktur der substituierten Bariumzirkonate im Hinblick auf die elektronische Leitfähigkeit besonders interessant. Das substituierte Bariumzirkonat $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ist aus der Literatur bereits als guter Protonenleiter in feuchten Ar/H₂-Atmosphären bekannt [RIC11].

Die Zugabe von 0,4 Gew.-% Ni als Sinteradditiv zu $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ führte zu dem substituierten Bariumzirkonat mit der Stöchiometrie $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$. Die Abbildung 4.21 zeigt REM-Aufnahmen von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer Temperaturbehandlung von 5 h bei 1500 °C.

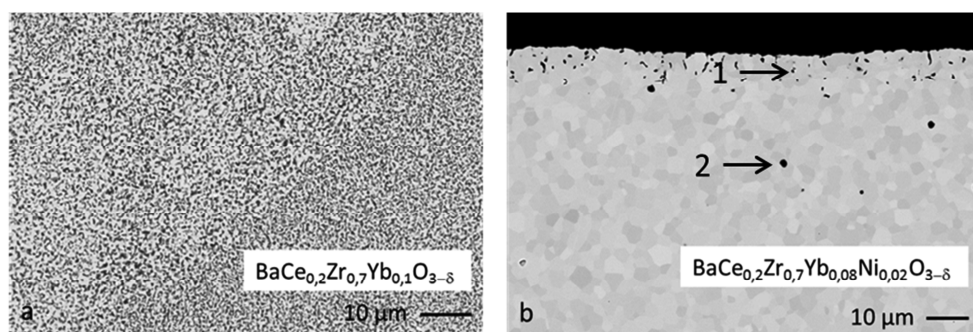


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (b) nach Sinterung für 5 h bei 1500 °C.

Die REM-Aufnahmen weisen auf einen sehr großen Unterschied bezüglich der Mikrostruktur der beiden Materialien hin. Das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) weist nach der Temperaturbehandlung eine gleichmäßige, aber sehr poröse Mikrostruktur auf, während das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (b) bereits vollständig versintert ist. Dies führt zu dem Schluss, dass die Zugabe geringer Mengen Ni zu $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ neben einem positiven Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit (Abschnitt 4.1.1) wie erwartet auch die Sintereigenschaften verbessert. Die größeren dunklen Punkte in der REM-Aufnahme, wie an der indizierte Stelle (2) in Abbildung 4.21, bestehen laut EDX-Analyse im Wesentlichen aus Ni. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit der Beschreibung von Ricote *et al.*, wonach für die analoge

yttriumhaltige Verbindung $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ab einer Nickel-Konzentration von 0,4 Gew.-% dieses nicht weiter in das Kristallgitter eingebaut wird und sich an den Korngrenzen anlagert [RIC11]. Costa *et al.* beschreiben jedoch ein den Aufnahmen in Abbildung 4.21 sehr ähnliches Verhalten nach Zugabe von 4 mol-% NiO zu $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ [COS09]. Es ist zu vermuten, dass in diesem Fall die Löslichkeit von Nickel in $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ deutlich überschritten wurde. Die Bildung der nickelhaltigen Ausscheidungen, lässt vermuten, dass dieses während des Sinterns segregiert. Möglicherweise wird diese Segregation durch die Ausbildung eines liquiden Übergangszustandes durch die Anwesenheit von Nickel beim Sintern hervorgerufen. Dies stützt die Vermutung, dass Ni als Sinteradditiv zu einer Absenkung des Schmelzpunktes führt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sinterbedingungen von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ durch die Zugabe von lediglich 0,4 Gew.-% Nickel deutlich verbessert wurden. So kann bereits nach dem Sintern für 5 h bei 1500 °C eine dichte Mikrostruktur erhalten werden, statt nach 30 h bei 1700 °C [ESC12].

Für eine Vergleichbarkeit der Stabilität bei langer Sinterzeit wurde eine Probe aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach 5 h bei 1500 °C analog zum $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ zusätzlich für 30 h bei 1700 °C gesintert. Die Abbildung 4.22 zeigt Pulverdiffraktogramme von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ als Pulver im Ausgangszustand und von unterschiedlich gesinterten Probenkörpern.

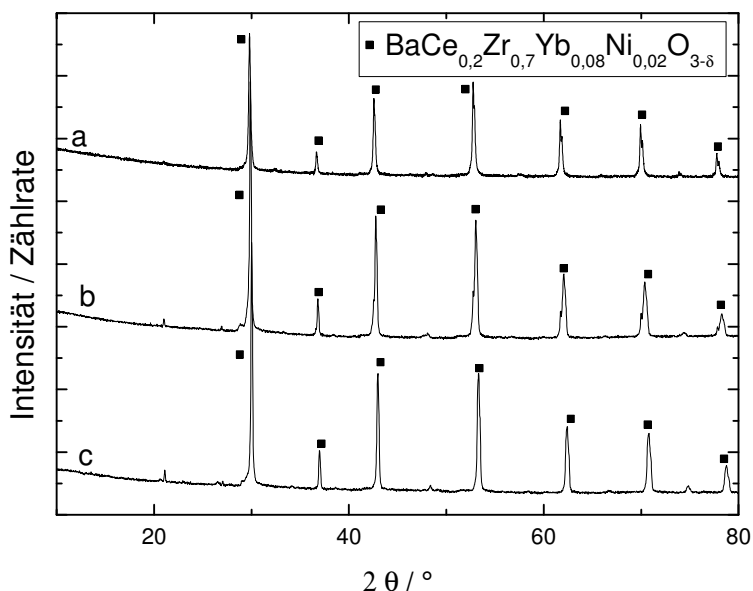


Abbildung 4.22: Pulverdiffraktogramme von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$. Pulver im Ausgangszustand (a), nach 5 h bei 1500 °C (b); nach 5 h bei 1500 °C und anschließend 30 h bei 1700 °C (c). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme vor (a) und nach den Auslagerungen (b + c) zeigt im Gegensatz zu den analogen Diffraktogrammen von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ kaum Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand. Die Tatsache, dass mittels XRD kein CeO_2 detektiert wurde, spricht dafür, dass kein oder zumindest sehr viel weniger Barium verdampft. Die leicht poröse Randzone in Abbildung 4.21 rechts, lässt ein leichtes Abdampfen von Barium vermuten. Es ist als wahrscheinlich anzusehen, dass das Abdampfen von Barium aus dem dicht gesinterten Probenkörper von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ weniger begünstigt ist, verglichen mit einem Probenkörper der eine größerer spezifische Oberfläche aufweist. Eine weitere Möglichkeit stellt eine Absenkung der Aktivität von Barium bezüglich der Abdampfung durch die Anwesenheit von Nickel dar.

Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden die Mikrostruktur sowie die chemische Zusammensetzung von einer dichten Vollmaterial-Probe aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ auf atomarer Ebene untersucht. Die Probenpräparation sowie die Durchführung der Messungen erfolgten im Ernst-Ruska-Centrum für Elektronenmikroskopie und Elektronenspektroskopie (ERC). Die TEM-Aufnahme in Abbildung 4.23 a zeigt eine Mikrostruktur mit eng aneinander liegenden Körnern mit kleinen Winkeln und einer Größe von bis zu 5 μm mit einem homogenen Materialkontrast.

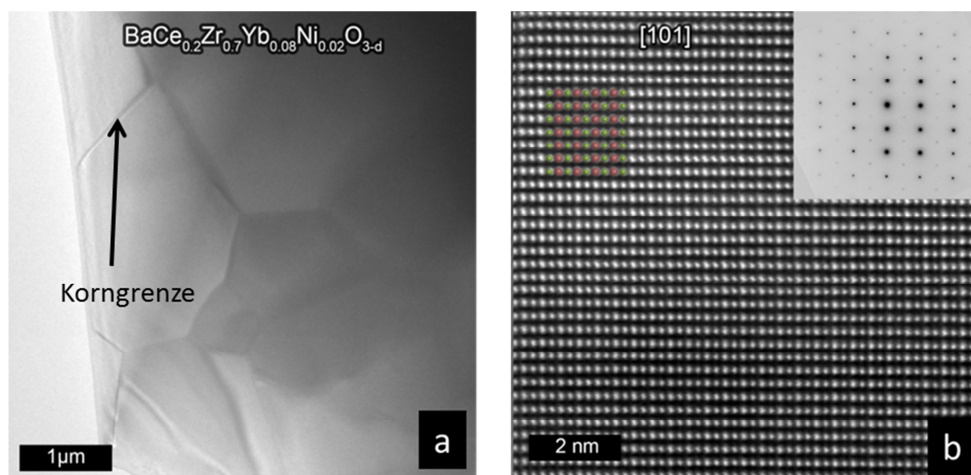


Abbildung 4.23: TEM-Aufnahme von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (a), HR-STEM-Aufnahme entlang der kristallographischen [101]-Richtung (b).

Die Abbildung 4.23.b zeigt exemplarisch eine hochauflösende TEM-Aufnahme (HR-STEM) die an einem der in Abbildung 4.23.a dargestellten Körner entlang der kristallographischen [101]-Richtung aufgenommen wurde mit dem dazugehörigen Elektronenbeugungsmuster (oben rechts). Aufgrund der Verwendung eines starken Material-Kontrastes (Z-Kontrast) erscheinen die Spalten, welche Barium enthalten, im Vergleich zu Zirkonium und den anderen Elementen dunkler. In dem Bild sind entsprechend die rot eingefärbten Punkte Barium-Atome (A-Kation) und die grün eingefärbten Punkte Zirkonium- und Dopanden-Atome (B-Kationen). Die Ergebnisse der HR-STEM weisen in Kombination mit denen der Elektronenbeugung auf die erwartete Kristallstruktur des kubischen Perowskites hin. Weiterhin ist zu sehen, dass die Kristallstruktur sehr regelmäßig ist und keine Fehlorderungen aufweist. Gezielte Untersuchungen zur Anwesenheit von Nickel zeigten weder Nickel an den

Korngrenzen, noch im Inneren der Körner. Allerdings wurden analog zu den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.21 b) Segregationen von Nickel detektiert. Die erfolgreiche Herstellung von dichten und chemisch homogenen Proben aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ konnte also mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt werden.

4.1.4 Schlussfolgerungen

Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ weist im gesamten untersuchten Temperaturbereich in beiden verwendeten Gasatmosphären eine sehr gute mikrostrukturelle Stabilität auf. Im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C ist es jedoch aufgrund der Bildung des Carbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ thermochemisch nicht stabil, so dass es in diesem Bereich nicht für den Einsatz in einem CO-Shift-Membranreaktor geeignet ist. Bei 900 °C ist die Stabilität deutlich besser als bei niedrigeren Temperaturen. Die Bildung geringer Mengen $\text{La}(\text{OH})_3$ in der Synthesegas-Atmosphäre bzw. La_2O_3 in der Retentat-Atmosphäre ist allerdings kritisch zu bewerten. Im Hinblick auf die geplante Anwendung ist zu klären, inwieweit dadurch die mechanische Stabilität von späteren Bauteilen im IGCC-Kraftwerk beeinträchtigt wird.

Das $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ erwies sich unter den verwendeten Bedingungen bei 600 °C bis 800 °C in beiden untersuchten Gasatmosphären als sehr instabil, was vermutlich auf einen zu hohen Cergehalt zurückzuführen ist. Für den Einsatz bei Temperaturen ab 900 °C ist zu klären, inwieweit die Bildung geringer Mengen BaCO_3 und CeO_2 einen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Das daraufhin untersuchte $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ mit einem höherem Zirkoniumanteil erwies sich als thermochemisch sehr stabil im gesamten Temperaturbereich und in beiden verwendeten Gasatmosphären. Die Herstellung dichter Probenkörper aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ im Hinblick auf die spätere Anwendung und für die Untersuchung der mikrostrukturellen Stabilität erwies sich jedoch als problematisch. Aufgrund der benötigten sehr hohen Sintertemperaturen und -zeiten kommt es wahrscheinlich zu einem Abdampfen von Barium und so zu einer schlechten Phasenstabilität. Die Sinterbedingungen konnten durch die Zugabe geringer Mengen NiO als Sinteradditiv bei der Synthese deutlich verbessert werden. So konnten aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (Perowskit-Struktur) Probenkörper mit einer sehr homogenen, dichten Mikrostruktur erhalten werden, was durch zusätzliche TEM-Analysen bestätigt wurde.

Das Material $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ist somit von allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranmaterialien am besten für den Einsatz im CO-Shift-Membranreaktor eines IGCC-Kraftwerkes geeignet. Es zeigt neben einer hervorragenden thermochemischen Stabilität über einen weiten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C unter den sehr korrosiven Gasatmosphären am Reaktoreingang und –ausgang auch eine sehr gute mikrostrukturelle Stabilität. Die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit zeigen ebenfalls vielversprechende Ergebnisse für die geplante Anwendung.

4.2 CO-Shift-Katalysatoren

4.2.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Synthese

Bei Vorversuchen zur Synthese der eisenbasierten CO-Shift-Katalysatoren $86\text{Fe}14\text{Cr}$ und $88\text{Fe}10\text{Cr}2\text{Cu}$ mittels Kofällung zeigte sich, dass diese Methode nur für die Herstellung geringer Mengen von weniger als 2 g praktikabel ist. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch Mengen von etwa 500 g benötigt. Aufgrund der, wie mit dieser Methode erwünschten, kleinen Partikelgrößen war die Filtration des gefällten Materials sowie das erforderliche Waschen mit viel Wasser sehr zeitaufwendig und erforderte große Mengen an Filtermaterial. Alternative Syntheserouten für die Erzeugung von größeren Mengen an Mischoxiden mit einer möglichst hohen spezifischen Oberfläche stellen die Sprühtrocknung [TEL07] sowie die Pechini-Synthese [PEC67] dar. Die Sprühtrocknung eignet sich für die Herstellung von Mengen ab mehreren Kilogramm, weshalb als Alternative zur Kofällung die Pechini-Synthese verwendet wurde. Auf diese Weise war es möglich, die Katalysatoren in ausreichend großer Menge mit einer homogenen Zusammensetzung sowie einer hohen spezifischen Oberfläche herzustellen. Die Phasenhomogenität des aus dem Rohmaterial hergestellten Granulates konnte mittels XRD-Analyse bestätigt werden.

Chemische Zusammensetzung

Alle synthetisierten und kommerziell beschafften Katalysatoren wurden vor dem Einsatz mittels ICP-OES auf ihre Zusammensetzung und mögliche Verunreinigungen hin untersucht. In Tabelle 4.9 werden die nominalen Gewichtsprozent der Metalle für die unterschiedlich zusammengesetzten Katalysatoren mit den Ergebnissen der Analysen verglichen. Eine Beispielrechnung für die Berechnung der Gewichtsprozent der Metalle befindet sich im Anhang.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Elementanalyse mittels ICP-OES.

Katalysator	Zusammensetzung		Gew.-% Fe	Gew.-% Cr	Gew.-% Cu	Gew.-% Mn
100Fe	100 % Fe ₂ O ₃	IST	68,5	-	-	0,16
		SOLL	69,9	-	-	-
86Fe14Cr	86,3 Gew.-% Fe ₂ O ₃	IST	60,3	9,15	-	-
	13,7 Gew.-% Cr ₂ O ₃	SOLL	60,4	9,37	-	-
88Fe10Cr2Cu	87,8 Gew.-% Fe ₂ O ₃	IST	61,6	6,5	1,6	-
	9,87 Gew.-% Cr ₂ O ₃	SOLL	61,4	6,75	1,91	-
	2,39 Gew.-% CuO					
			Gew.-% Mo	Gew.-% C		
Mo ₂ C	100 % Mo ₂ C	IST	nicht bestimmt	5,93*		
		SOLL	94,1	5,89		

Der relative Fehler beträgt für Gehalte < 1 Gew.-% ± 10 %, für Gehalte > 1 Gew.-% ± 3 %. * Der absolute Fehler beträgt 2 % (Bestimmung mittels IR-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoff-Strom).

Die Analysen weisen im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Katalysatoren die angestrebten Zusammensetzungen auf. Der Referenzkatalysator 100Fe enthält eine Verunreinigung von 0,16 Gew.-% Mangan.

Spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung

Es wurden auch die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren und die Partikelgrößenverteilungen bestimmt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10: BET-Oberflächen und mittlere Partikelgrößenverteilungen der CO-Shift-Katalysatoren.

Verbindung	BET-Oberfläche / m ² /g	PSD d ₅₀ / μm
86Fe14Cr	23	21 (bimodal)
88Fe10Cr2Cu	23	14 (bimodal)
100Fe	9,3	0,97 (monomodal)
Mo ₂ C	1,4	5,8 (monomodal)

Die Ergebnisse zeigen für die mittels Pechini hergestellten Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu mit 23 m²/g erwartungsgemäß die größten spezifischen Oberflächen. Die Partikelgrößenverteilung zeigt für beide Katalysatoren eine sehr ähnliche bimodale Verteilung mit einem absoluten Maximum bei etwa 9 μm und einem weiteren Maximum bei etwa 80 μm. Die sich daraus ergebende mittlere Partikelgröße d₅₀ liegt für 86Fe14Cr bei 21 μm und bei 88Fe10Cr2Cu mit 14 μm etwas niedriger. Die Relation der Partikelgröße zur spezifischen Oberfläche zeigt in beiden Fällen, dass mittels Pechini-Synthese, wie beab-

sichtigt, poröse Materialien mit einer hohen inneren Oberfläche hergestellt wurden. Die bimodale Verteilung der Partikelgrößen resultiert vermutlich aus einer Agglomeration des Materials und ist für die geplanten Versuche zu vernachlässigen.

Die spezifischen Oberflächen der kommerziellen Pulver von Fe_2O_3 und Mo_2C sind verglichen mit den Pechini-Pulvern geringer und weisen in Relation zu den mittleren Partikelgrößenverteilungen auf sphärische Partikel hin.

Struktur- und Phasenanalyse

In Abbildung 4.24 sind die Pulverdiffraktogramme der drei eisenbasierten CO-Shift-Katalysatoren im Ausgangszustand dargestellt.

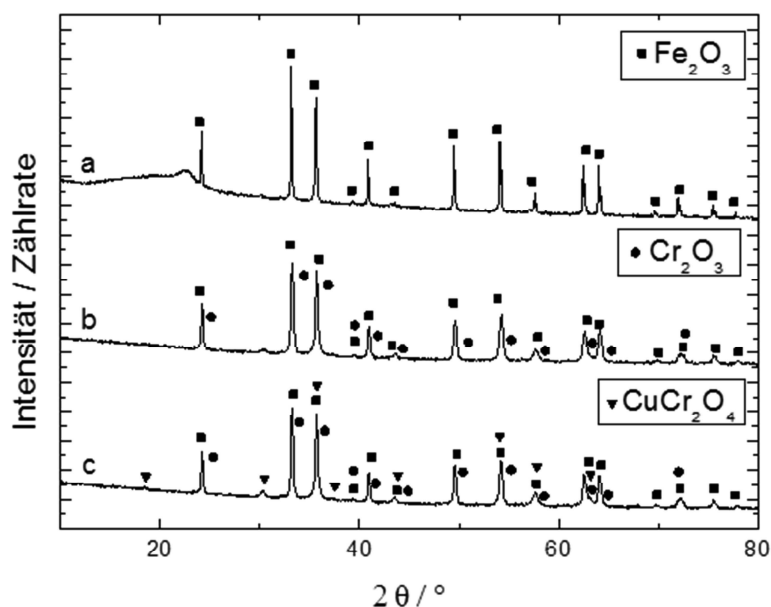


Abbildung 4.24: Pulverdiffraktogramme der eisenbasierten CO-Shift-Katalysatoren im pulverförmigen Ausgangszustand. 100Fe (a), 86Fe14Cr (b), 88Fe10Cr2Cu (c). Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Die Pulverdiffraktogramme der Ausgangsmaterialien zeigen wie erwartet für alle drei Katalysatoren als Hauptphase Fe_2O_3 mit der orthorhombischen Kristallstruktur in der Raumgruppe $R-3c$. Die Anwesenheit der chrom- und kupferhaltigen Phasen neben Fe_2O_3 in den Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu ist mittels XRD nur schwer zu detektieren, wurde aber durch die oben dargestellten ICP-OES-Messungen belegt. Ein Grund dafür ist die

hohe Röntgenfluoreszenz von Eisen bei der verwendeten Cu-K- α -Strahlung. Außerdem liegen die Reflexe von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 zum Teil sehr nah beieinander, so dass es zu Überlagerungen kommt. Eine Tabelle mit den Gitterparametern sowie den röntgenographischen Dichten aller vier Katalysatoren befindet sich im Anhang. Die Abbildung 4.25 zeigt das Pulverdiffraktogramm von Mo_2C im pulverförmigen Ausgangszustand.

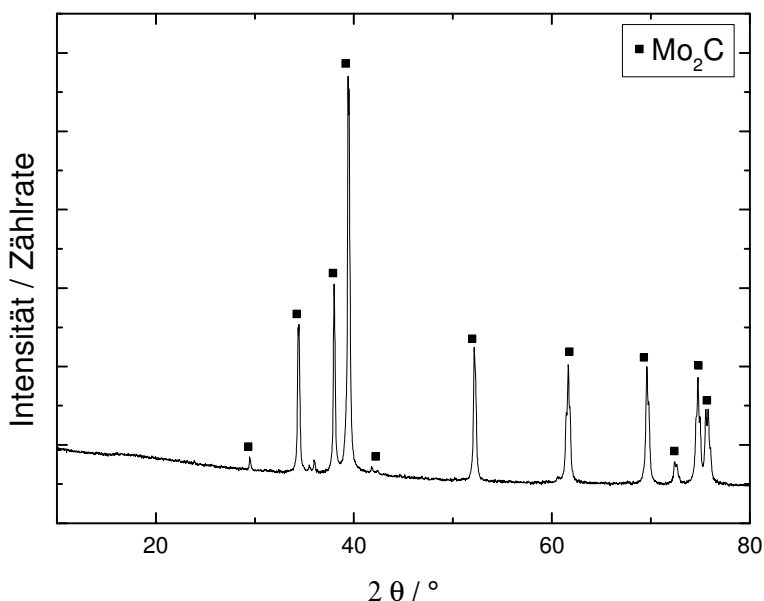


Abbildung 4.25: Pulverdiffraktogramm von Mo_2C im pulverförmigen Ausgangszustand. Die Ordinate zeigt die Wurzel der Intensität.

Das Pulverdiffraktogramm zeigt ein weitestgehend einphasiges Ausgangsmaterial mit der orthorhombischen Kristallstruktur von Mo_2C in der Raumgruppe $Pbcn$. Der kleine, nicht indizierte Reflex bei einem 2θ -Winkel von 37° ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf nicht gefilterte Cu-K- β -Strahlung des sehr intensiven Reflexes bei 39° zurückzuführen.

4.2.2 Theoretische Betrachtung der thermodynamischen Stabilität

Nach der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Auswahl von Katalysatormaterialien für den späteren Einsatz in einem CO-Shift-Membranreaktor wurden die Katalysatoren zunächst im Hinblick auf ihre thermodynamische Stabilität unter den geplanten Anwendungsbedingungen untersucht. Sowohl die ausgewählten eisenbasierten Katalysatoren 100Fe (Fe_2O_3 , Referenzkatalysator), 86Fe14Cr (86,3 Gew.-% Fe_2O_3 , 13,7 Gew.-% Cr_2O_3) und 88Fe10Cr2Cu (87,8 Gew.-% Fe_2O_3 , 9,87 Gew.-% Cr_2O_3 und 2,39 Gew.-% CuO) als auch das Mo_2C werden für die CO-Shift-Reaktion beim Standardverfahren nicht bei Temperaturen oberhalb von 400 °C eingesetzt, weshalb eine Abschätzung der thermodynamischen Stabilität bei höheren Temperaturen erforderlich war. Bei den eisenbasierten Katalysatoren ist zu berücksichtigen, dass diese erst unter den Anwendungsbedingungen durch eine teilweise Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} aktiviert werden.

Im Folgenden wird als Parameter für das Oxidations- bzw. Reduktionspotential einer Gasatmosphäre bei einer bestimmten Temperatur der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} herangezogen. Die verwendeten Gasatmosphären enthalten kein Sauerstoff-Gas, durch die Dissoziation von sauerstoffhaltigen Gasen wie H_2O zu $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ergibt sich aber formal ein p_{O_2} für jede Gasatmosphäre, die Sauerstoff-Atome enthält. Der p_{O_2} wurde als Parameter gewählt, um eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlich zusammengesetzten Gasatmosphären am Reaktoreingang und -ausgang, also in der Synthesegas- und der Retentat-Atmosphäre, zu schaffen. Dazu wurden mit Hilfe des Programmes FactSage [BAL02] die Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} für die Synthesegas- und die Retentat-Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet (Abbildung 4.26).

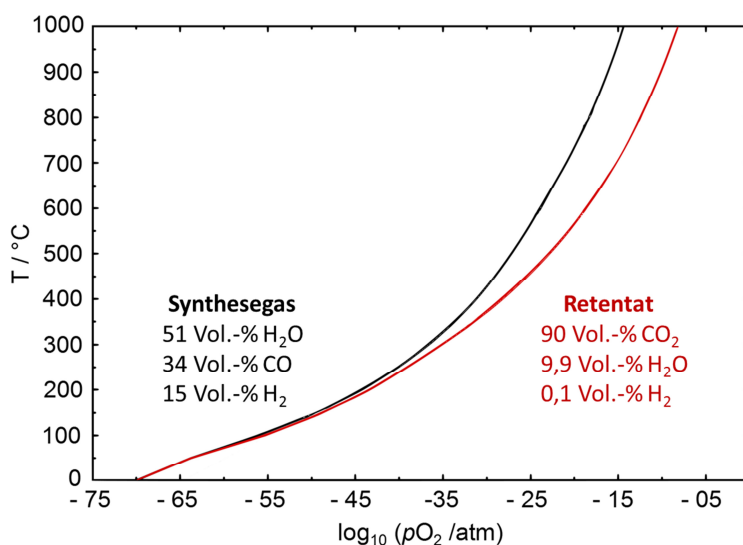


Abbildung 4.26: Grafische Darstellung der mittels FactSage berechneten Änderung des Sauerstoffpartialdruckes in der **Synthesegas**-Atmosphäre und der **Retentat**-Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die sich aus diesen Berechnungen ergebenden Sauerstoff-Partialdrücke sind in Tabelle 4.11 jeweils für Raumtemperatur sowie für die minimale und die maximale Anwendungstemperatur zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Sauerstoffpartialdrücke bei ausgewählten Temperaturen in Synthesegas- und Retentat-Atmosphäre.

Temperatur / °C	p_{O_2} / atm Synthesegas	p_{O_2} / atm Retentat
25	$7,71 \cdot 10^{-70}$	$7,71 \cdot 10^{-70}$
600	$1,18 \cdot 10^{-24}$	$2,46 \cdot 10^{-19}$
900	$6,39 \cdot 10^{-17}$	$7,62 \cdot 10^{-11}$

Die ermittelten Werte demonstrieren, dass bei hohen Temperaturen in der Synthesegas-Atmosphäre jeweils ein fünf bis sechs Größenordnungen niedrigerer pO_2 vorliegt, als in der Retentat-Atmosphäre. Im Hinblick auf die geplante Anwendung ist neben der thermochemischen Stabilität der Katalysatoren in den beiden Gasatmosphären vor allem die thermodynamische Stabilität einer katalytisch aktiven Katalysator-Phase (Fe^{2+}) von Bedeutung. Die Abbildungen 2.27 – 2.30 zeigen Stabilitätsdiagramme für alle drei Eisenverbindungen und für das Mo_2C . Diese wurden mit Hilfe des Programmes FactSage berechnet. Das Programm ermittelt die Ergebnisse auf der Grundlage von thermodynamischen Daten aus verschiedenen Datenbanken [BAL02]. Dabei werden sowohl Datenbanken für reine Komponenten als auch für Lösungen verwendet. Für die Berechnungen werden die stöchiometrischen Verhältnisse der im jeweiligen Katalysator vorhandenen Elemente eingesetzt. Alle ermittelten Phasen gelten nur für den jeweiligen Gleichgewichtszustand. Kinetische Aspekte werden hier nicht berücksichtigt, spielen aber im späteren Betrieb des Membranreaktors durchaus eine Rolle.

Im Fall des Katalysators 86Fe14Cr ist bei Raumtemperatur an Luft laut Stabilitätsdiagramm (Abbildung 4.28) eine Mischung aus Fe_2O_3 und CrO_2 stabil. Tatsächlich liegt das Chrom jedoch als Cr_2O_3 vor. Die Bereiche, in denen die jeweils katalytisch aktive Phase den Berechnungen nach thermodynamisch stabil sein soll, sind grün markiert. Dabei ist der dunklere Bereich jeweils der, in dem der gesamte Katalysator in seiner aktiven Form als Fe^{2+} vorliegt. In den helleren Bereichen existiert mindestens eine katalytisch aktive Fe-(II)-Spezies. Die blauen Kreise markieren die Bedingungen bei 600 °C und den entsprechenden pO_2 -Werten und die roten Kreise die Bedingungen bei 900 °C.

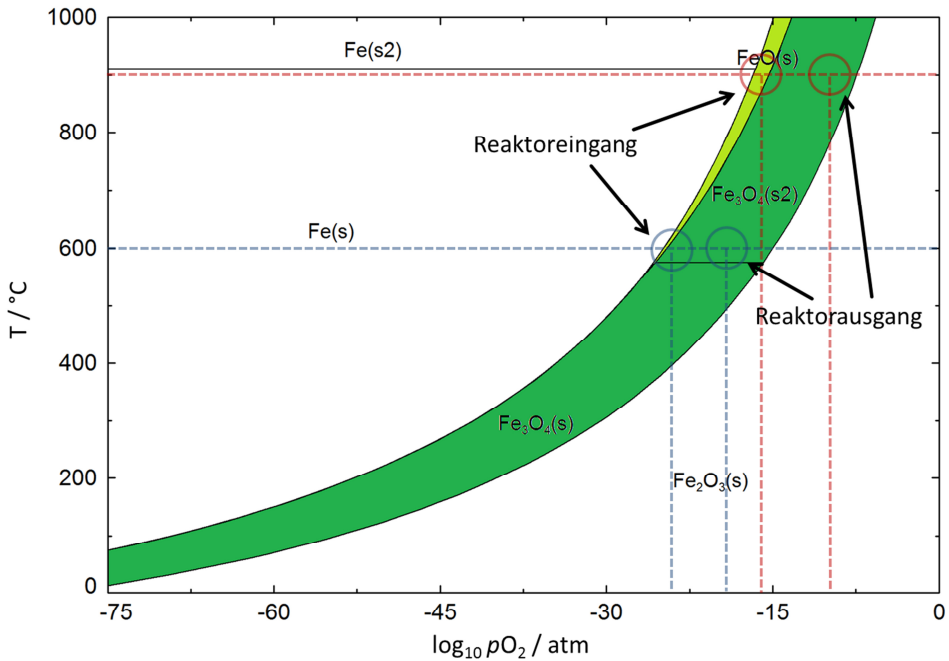


Abbildung 4.27: Stabilitätsdiagramm von **Fe-O**. Der dekadische Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes pO_2 ist in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; **dunkelgrün:** katalytisch aktives Fe_3O_4 stabil; **hellgrün:** katalytisch aktives FeO stabil; **blaue Markierungen:** pO_2 bei 600 °C; **rote Markierungen:** pO_2 bei 900 °C.

Das binäre Stabilitätsdiagramm von Fe und O in Abbildung 4.27 zeigt für den Referenzkatalysator 100Fe im Vergleich zu den anderen beiden eisenbasierten Katalysatoren einen sehr schmalen grünen Bereich. Der Bereich, in dem der Katalysator laut Stabilitätsdiagramm thermodynamisch stabil sein soll, ist klein im Vergleich zu den beiden chromhaltigen Katalysatoren. Die Markierungen im Stabilitätsdiagramm veranschaulichen für die Synthesegas-Atmosphäre am Reaktoreingang, dass das ursprüngliche Fe_2O_3 bei 600 °C theoretisch in Form des katalytisch aktiven Spinells Fe_3O_4 vorliegen soll. Bei 900 °C soll es als FeO vorliegen. Da das Eisen hier auch in der katalytisch aktiven Oxidationsstufe Fe^{2+} vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass dieses auch eine katalytische Aktivität bezüglich der CO-Shift-Reaktion besitzt.

Unter Bedingungen in der Retentat-Atmosphäre am Rektorausgang soll der Referenzkatalysator 100Fe theoretisch sowohl bei 600 °C als auch bei 900 °C als katalytisch aktiver Spinell Fe_3O_4 vorliegen. Im Vergleich zu den Bedingungen unter Synthesegasatmosphäre ist die Phasenstabilität hier nicht sehr empfindlich gegenüber geringen Änderungen der

Temperatur oder des pO_2 . Die Bedingungen in Synthesegasatmosphäre liegen jeweils dicht an der Phasengrenze zum metallischen Eisen. Durch eine geringe Herabsetzung des pO_2 oder eine geringe Erhöhung der Temperatur kann eine Reduktion zum metallischen Eisen induziert werden. Das führt zu einem dazu, dass der Katalysator deaktiviert wird, weil kein Fe^{2+} mehr vorliegt. Zum anderen besitzt metallisches Eisen gegenüber seinen Oxiden eine deutlich höhere Sinteraktivität [TEL07]. Dies führt dann zu einer irreversiblen Deaktivierung aufgrund der durch die Sinterung bedingten Abnahme der aktiven Oberfläche. Aus diesem Grund ist es, wie im Abschnitt 2.3 beschrieben, sinnvoll, den Katalysator z.B. durch Zugabe von Cr_2O_3 gegenüber unerwünschten Sintervorgängen zu stabilisieren [NEW80].

Die Abbildung 4.28 zeigt das ternäre Stabilitätsdiagramm von Eisen, Chrom und Sauerstoff. Daraus kann die theoretische thermodynamische Stabilität des Katalysators 86Fe14Cr für den Gleichgewichtszustand abgelesen werden.

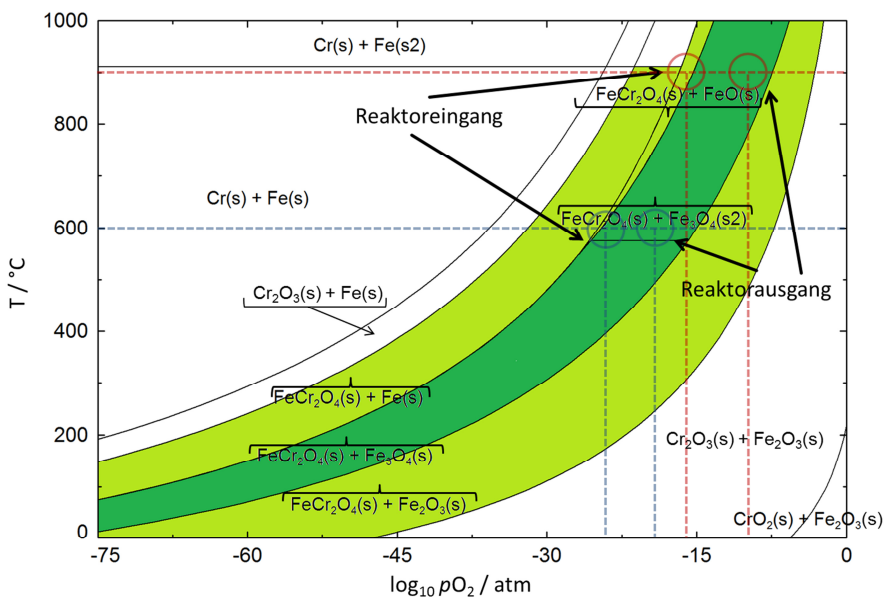


Abbildung 4.28: Stabilitätsdiagramm von Fe-Cr-O. Der dekadische Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes pO_2 ist in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; **dunkelgrün:** katalytisch aktiver Spinell stabil; **hellgrün:** mindestens eine katalytisch aktive Fe^{2+} -Phase stabil; **blaue Markierungen:** pO_2 bei 600 °C; **rote Markierungen:** pO_2 bei 900 °C.

Der grüne Bereich ist insgesamt deutlich breiter als beim Referenzkatalysator 100Fe. In der Synthesegas-Atmosphäre ist laut Berechnung bei 600 °C ein Zweiphasengebiet aus dem katalytisch aktiven Fe-Cr-Spinell $FeCr_2O_4$ und dem reinen Fe-Spinell Fe_3O_4 stabil, während bei

900 °C ein Zweiphasengebiet aus FeCr_2O_4 und FeO stabil sein soll. Hier liegen die Versuchsbedingungen auch wieder nah an der Grenze zu Phasenübergängen. Bei geringer Absenkung des $p\text{O}_2$ oder geringer Erhöhung der Temperatur ist laut Stabilitätsdiagramm eine Phase aus FeCr_2O_4 und metallischem Fe stabil. Durch die Zugabe von Cr_2O_3 zum reinen Fe_2O_3 findet also eine Stabilisierung gegenüber Versinterung statt. Der Anteil des metallischen Eisens nimmt dabei im Stabilitätsdiagramm nach oben links hin zu. Die mögliche Entstehung von geringen Mengen metallischen Eisens ist beim Einsatz dieses Katalysators zu berücksichtigen. Unter Bedingungen am Reaktorausgang ist theoretisch sowohl bei 600 °C als auch bei 900 °C das Zweiphasengebiet FeCr_2O_4 - Fe_3O_4 stabil. Analog zum Referenzkatalysator 100Fe ist auch hier keine Phasenumwandlung bei geringen Änderungen der Gasatmosphäre oder der Temperatur zu erwarten.

In Abbildung 4.29 ist das quarternäre Stabilitätsdiagramm von Eisen, Chrom, Kupfer und Sauerstoff zu sehen. Anhand dessen wird die thermodynamische Stabilität des Katalysators 88Fe10Cr2Cu abgeschätzt.

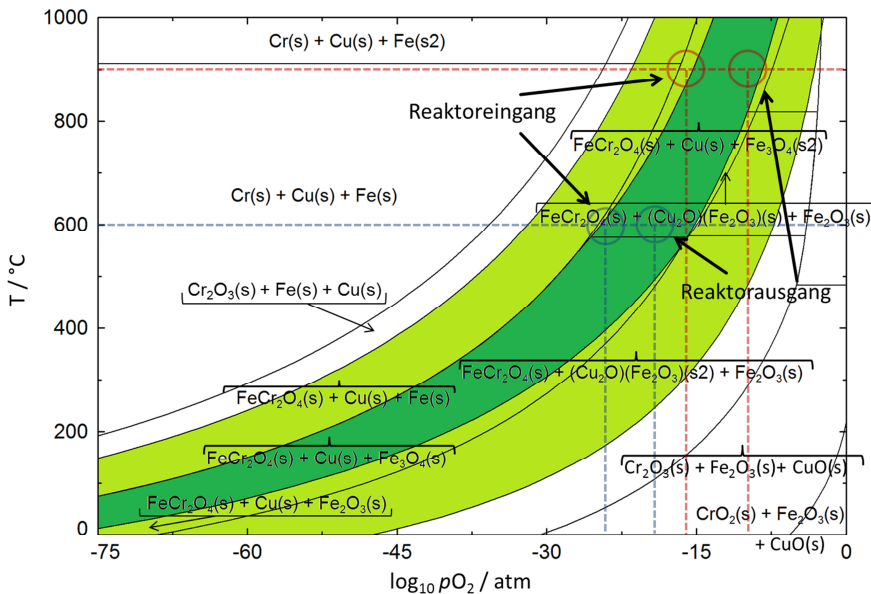


Abbildung 4.29: Stabilitätsdiagramm von **Fe-Cr-Cu-O**. Der dekadische Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes $p\text{O}_2$ ist in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; **dunkelgrün:** katalytisch aktive Spinelle stabil; **hellgrün:** mindestens eine katalytisch aktive Fe^{2+} -Phase stabil; **blaue Markierungen:** $p\text{O}_2$ 600 °C; **rote Markierungen:** $p\text{O}_2$ 900 °C.

Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie im Stabilitätsdiagramm in Abbildung 4.28 mit einem noch breiteren grünen Bereich. In der Synthesegas-Atmosphäre sind bei 600 °C die Phasen FeCr_2O_4 , Cu und Fe_3O_4 thermodynamisch stabil, während bei 900 °C FeCr_2O_4 , Cu und FeO vorliegen sollen. Die Anwesenheit von Cu in metallischer Form entspricht den Erwartungen und beeinträchtigt im Gegensatz zu metallischem Eisen nicht die katalytische Aktivität [RHO03]. Auch hier liegen die beiden thermodynamisch stabilen Phasen wieder nah am Übergang zu FeCr_2O_4 -Cu-Fe mit metallischem Eisen. In der Retentat-Atmosphäre sind bei 600 °C und 900 °C theoretisch FeCr_2O_4 , Cu und Fe_3O_4 thermodynamisch stabil. Die Abbildung 4.30 zeigt das ternäre Stabilitätsdiagramm von Molybdän, Kohlenstoff und Sauerstoff.

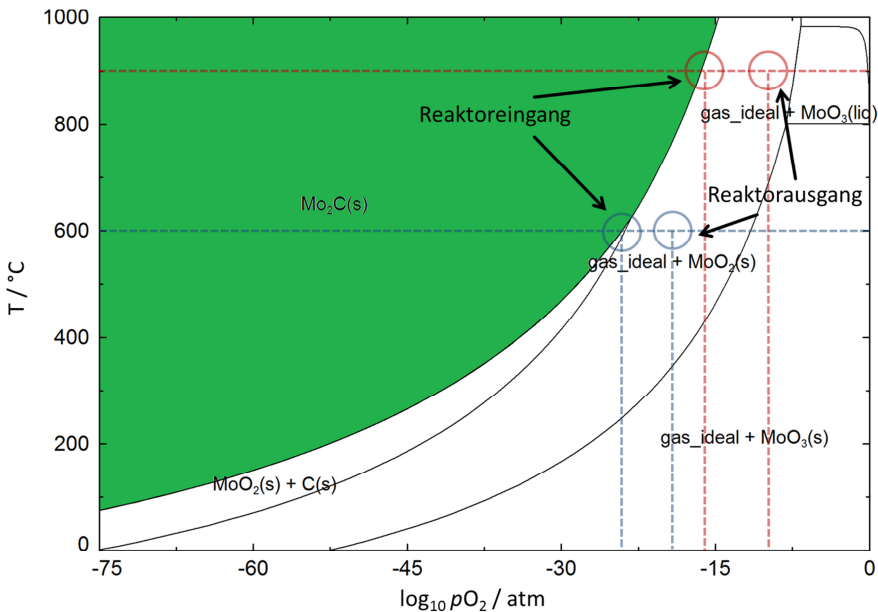


Abbildung 4.30: Stabilitätsdiagramm von **Mo-C-O**. Der dekadische Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} ist in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; **dunkelgrün:** katalytisch aktives Mo_2C stabil; **blaue Markierungen:** p_{O_2} 600 °C; **rote Markierungen:** p_{O_2} 900 °C.

Es ist zu sehen, dass der Katalysator weder in der Synthesegas- noch in der Retentat-Atmosphäre in seiner katalytisch aktiven Form Mo_2C vorliegt. In Synthesegasatmosphäre bei 600 °C ist in einem sehr engen Paramater-Bereich theoretisch in zweiphasengebiet aus MoO_2 und elementarem Kohlenstoff thermodynamisch stabil, während bei 900 °C MoO_2 und eine nicht näher definierbare molybdänhaltige Gasphase stabil sind. In der Retentat-Atmosphäre soll laut Stabilitätsdiagramm bei 600 °C und bei 900 °C diese Zusammensetzung stabil sein.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird deutlich, dass der Einsatz von Mo_2C als CO-Shift-Katalysator bei Temperaturen von 600 °C bis 900 °C nicht sehr vielversprechend ist. Es wurden trotzdem erste Versuche zur thermochemischen Stabilität in Synthesegasatmosphäre durchgeführt, um die Gültigkeit der theoretischen, thermodynamischen Stabilitäten zu belegen bzw. um gegebenenfalls vorhandene günstige kinetische Aspekte zu untersuchen. Zusammenfassend lässt sich für die theoretische Betrachtung der thermodynamischen Stabilität sagen, dass der Katalysator 88Fe10Cr2Cu dicht gefolgt von 86Fe14Cr die vielversprechendsten Stabilitäten unter den geplanten Versuchsbedingungen zeigt.

4.2.3 Aktivierung von eisenbasierten Katalysatoren

Im Rahmen der Aktivitäts- und Stabilitätsuntersuchungen wurden die Aktivierungsbedingungen der eisenbasierten Katalysatoren unter Synthesegas-Atmosphäre ermittelt. Diese Information ist notwendig, da die eisenbasierten Katalysatoren für die Aktivitätsuntersuchungen simultan aktiviert wurden. Die Katalysatoren wurden in Form eines Granulates jeweils für 2 h bei 200, 300 und 400 °C in Synthesegas-Atmosphäre ausgelagert. Anschließend wurden mittels Rietveldverfeinerung von Pulverdiffraktogrammen die prozentualen Phasenanteile an nicht aktivem Fe_2O_3 und aktiviertem Spinell Fe_3O_4 ermittelt.

Tabelle 4.12: Katalysatoraktivierung aus den Ausgangsverbindungen der eisenbasierten Katalysatoren.

Temperatur / °C	aktive Katalysatorphase / Gew.-%		
	100Fe	86Fe14Cr	88Fe10Cr2Cu
200	7	9	14
300	99	66	66
400	100	100	100

Die Tabelle 4.12 zeigt für alle drei Katalysatoren, dass nach 2 h bei 200 °C nur ein geringer Teil aktiv vorliegt. Während 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu sich nahezu gleich verhalten und nach 2 h bei 300 °C zu zwei Dritteln aktiv sind, zeigt der Referenzkatalysator 100Fe mit 99 % bereits eine fast vollständig aktive Spinell-Phase. Nach 2 h bei 400 °C liegen dann alle drei Katalysatoren vollständig aktiviert vor.

Den theoretischen Stabilitätsdiagrammen der eisenbasierten Katalysatoren ist zu entnehmen, dass für alle drei Verbindungen in der Synthesegas-Atmosphäre bereits bei

200 °C die katalytisch aktive Spinellform thermodynamisch stabil ist. Die unvollständige Aktivierung nach 2 h bei 200 °C ist demnach auf kinetische Effekte zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass durch eine ausreichend lange Auslagerung bei 200 °C eine Aktivierung der Katalysatoren möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber nach möglichst praktikablen Parametern für eine Aktivierung gesucht. Aus diesem Grund wurden die Katalysatoren bei höheren Temperaturen ausgelagert, was durch die temperaturbedingte Erhöhung der Phasenumwandlungs-Geschwindigkeit zur vollständigen Aktivierung im gleichen Zeitintervall führte.

4.2.4 Katalytische Aktivität und thermochemische Stabilität von CO-Shift-Katalysatoren

Die **katalytische Aktivität** der CO-Shift-Katalysatoren wurde anhand des Umsatzes von CO und H₂O zu CO₂ und H₂ analysiert. Die Katalysatoren wurden dazu in Form von Granulaten eingesetzt und mit einem Synthesegas-Strom definierter Zusammensetzung kontinuierlich durchströmt. Die Zusammensetzung des austretenden Gases wurde dann mittels Massenspektrometrie analysiert. Die Abbildung 4.31 zeigt die zeitliche Änderung der Gasanteile des mit Hilfe des Referenzkatalysators 100Fe umgesetzten Synthesegases im Temperaturbereich von 200 – 900 °C. Die orangefarbene Linie kennzeichnet den Temperaturverlauf. Die Temperatur wurde jeweils nach Erreichen eines stationären Zustandes erhöht, wodurch sich die verschieden langen Haltezeiten ergeben. Ab 500 °C sind die Änderungen der Gasanteile geringer als im niedrigeren Temperaturbereich. Daher wurde die Temperatur ab 500 °C in Schritten von 100 °C erhöht.

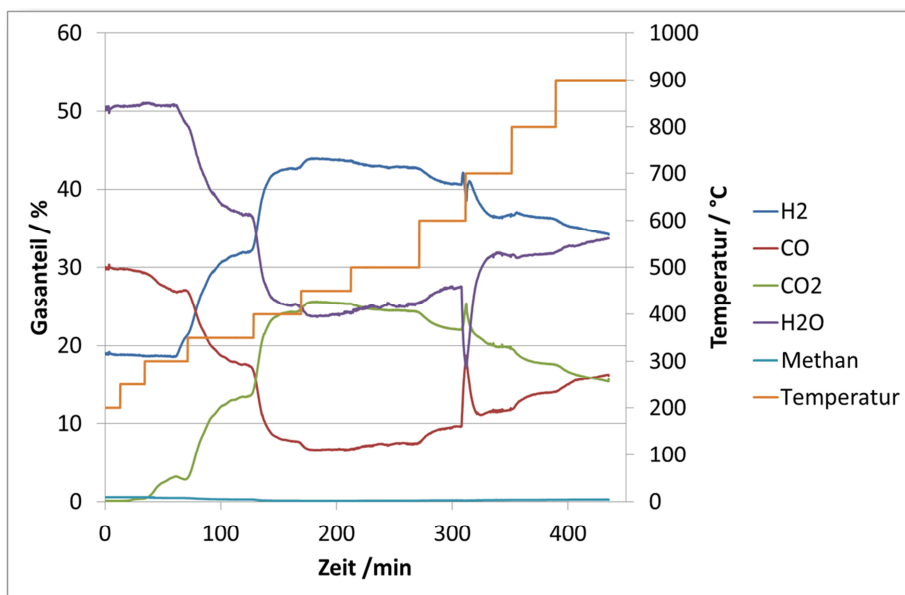


Abbildung 4.31: Zeitliche Änderung der Gasanteile des Produktstromes von umgesetztem Synthesegas in Anwesenheit des Referenzkatalysators 100Fe.

Das Diagramm zeigt, dass bereits nach ca. 50 min und einer Temperatur von etwa 250 °C eine Zunahme der Produktgas-Konzentrationen (CO₂ und H₂) zu sehen ist, während die Eduktgas-Konzentrationen (CO und H₂O) wie erwartet in gleichem Maße abnehmen. Dies

steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.3, wonach der Referenzkatalysator 100Fe bereits zwischen 200 °C und 300 °C aktiviert wird. Die Artefakte bei 310 min sind auf eine kurzzeitige Unterbrechung der Wasserzufuhr zurückzuführen. Die hellblaue Linie zeigt zusätzlich zu den Reaktionskomponenten die Konzentration von Methan im Produktgas-Strom, es wird also auch bei hohen Temperaturen bis 900 °C kein Methan gebildet. Dieses könnte prinzipiell als unerwünschtes Nebenprodukt bei der CO-Shift-Reaktion entstehen. Eisenbasierte Katalysatoren sollen laut Literatur kein Methan bilden [LAD03], es lagen bislang jedoch keine Ergebnisse zum Einsatz bei hohen Temperaturen vor. Der Übersicht halber wird im Folgenden das Maß der katalytischen Aktivität anhand des Umsatzes von CO in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Dazu sind die sich einstellenden Gleichgewichte aus Abbildung 4.31 in Abbildung 4.32 dargestellt (rote Markierung). Dieses Diagramm zeigt auch den mit Hilfe des Programmes FactSage ermittelten thermodynamisch bedingten maximalen Umsatz an CO (grüne Markierung). Außerdem ist das Ergebnis einer Referenzmessung ohne Katalysator zu sehen (blaue Markierung).

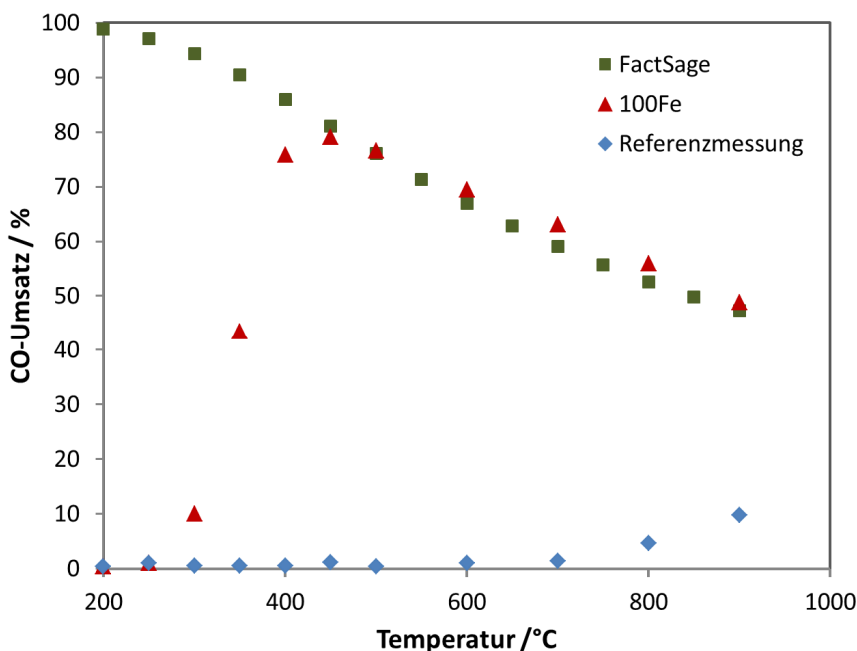


Abbildung 4.32: Auftragung des CO-Umsatzes in Synthesegas in Abhängigkeit von der Temperatur. **Grüne Quadrate:** Thermodynamische FactSage-Berechnung des theoretisch maximal möglichen CO-Umsatzes. **Rote Dreiecke:** Experimentell bestimmter CO-Umsatz. **Blaue Rauten:** Referenzmessung ohne Katalysator.

Das Diagramm zeigt exemplarisch für den Referenzkatalysator 100Fe, dass dieser ab 250 °C durch die Reduktion zum katalytisch aktiven Fe_3O_4 aktiviert wird und die Aktivität zunächst mit zunehmender Temperatur stark ansteigt. Auf der Grundlage der Ergebnisse zur Katalysatoraktivierung kann davon ausgegangen werden, dass der Katalysator durch die simultane Aktivierung während des Aufheizens mit zunehmender Temperatur aktiver wird. Bei 450 °C erreicht der Umsatz ein Maximum von etwa 80 % des vollständigen CO-Umsatzes und nimmt dann mit zunehmender Temperatur bis 900 °C auf etwa 50 % CO-Umsatz ab. Die Abnahme des CO-Umsatzes ist jedoch nicht auf eine Deaktivierung des Katalysators, z.B. durch Sinterung, zurückzuführen sondern thermodynamisch bedingt, wie anhand des mittels FactSage berechneten maximalen Umsatzes von CO zu erkennen ist. Die Kurven der FactSage-Berechnung und des Experimentes decken sich ab Erreichen des Umsatzmaximums bis hin zur maximalen untersuchten Temperatur von 900 °C. Da es sich bei der CO-Shift-Reaktion um eine exotherme Reaktion handelt, ist zu erwarten, dass die Produktkonzentration unter Gleichgewichtsbedingungen mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei der späteren Anwendung im CO-Shift-Membranreaktor ist der Rückgang der Produktkonzentration aufgrund thermodynamischer Effekte nicht relevant. Das Reaktionsgleichgewicht wird dort durch die kontinuierliche Entfernung von H_2 aus dem Reaktionsgemisch ständig im Ungleichgewicht gehalten und nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von *LeChatelier* auf die Produktseite verschoben. Die folgenden Untersuchungen zur thermochemischen Stabilität der Katalysatoren geben auch gleichzeitig Informationen zur katalytischen Aktivität.

Referenzmessung und Notwendigkeit von CO-Shift-Katalysatoren

Vor den Untersuchungen zur thermochemischen Stabilität und der katalytischen Aktivität der Katalysatoren wurde eine Referenzmessung ohne Katalysator durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Versuchsanlage keine katalytische Aktivität zeigt, die dann zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt. In Abbildung 4.32 (blaue Markierung) ist der dabei erzielte CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Das Diagramm zeigt, dass die Versuchsanlage keine signifikante katalytische Aktivität besitzt. Der beobachtete CO-Umsatz ab einer Temperatur von 700 °C ist darauf zurückzuführen, dass die CO-Shift-Reaktion bei höheren Temperaturen kinetisch weniger

gehemmt ist. Das Diagramm demonstriert auch die Notwendigkeit eines CO-Shift-Katalysators, selbst bei hohen Temperaturen, da sogar bei 900 °C nur ein CO-Umsatz von knapp 10 % erreicht wird. Somit konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von CO-Shift-Katalysatoren bis zu einer Temperatur von mindestens 900 °C eine deutliche Erhöhung des CO-Umsatzes bewirkt und somit auch bei hohen Temperaturen sinnvoll ist.

Die **thermochemische Stabilität** der vier CO-Shift-Katalysatoren wurde in der Synthesegas-Atmosphäre am Reaktoreingang untersucht (Versuchsaufbau siehe Abschnitt 3.4.5). Die Katalysatoren wurden als Granulate eingesetzt. Es wurde jeweils die gleiche Katalysatorschüttung in verschiedenen Temperaturintervallen ansteigender Temperatur untersucht (im Folgenden als Thermozyklierung bezeichnet). Die Raumgeschwindigkeit (Kehrwert der Verweilzeit) betrug dabei 4631 h^{-1} . Als Maß für die Aktivität des Katalysators dient auch hier der theoretisch mögliche CO-Umsatz. In Abbildung 4.33 sind die Ergebnisse für alle vier Katalysatoren zu sehen.

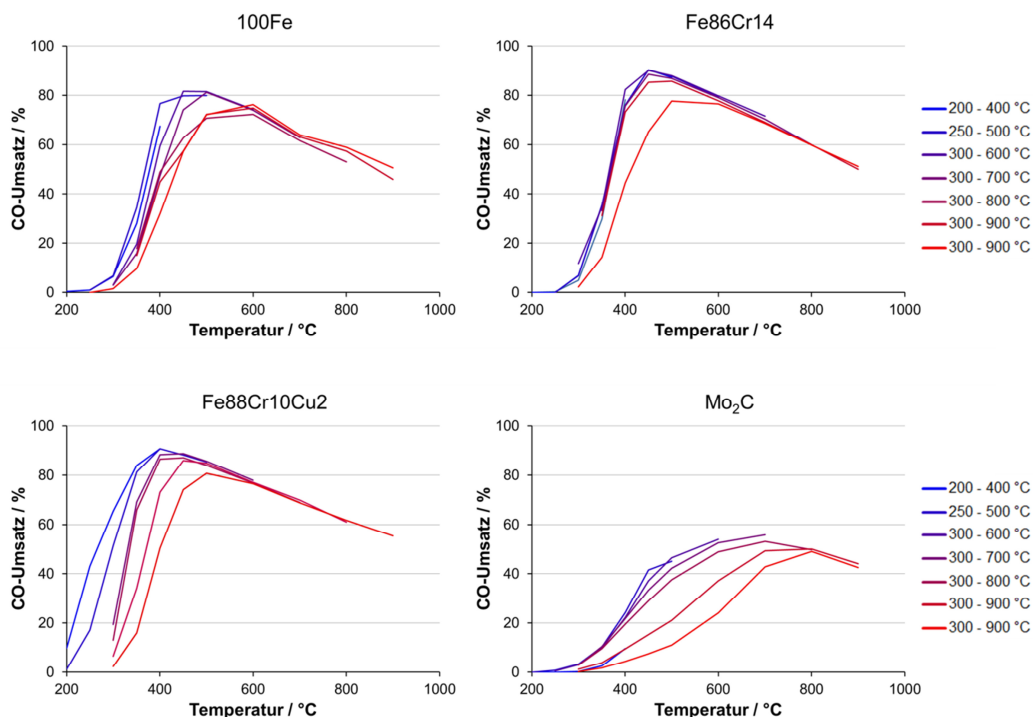


Abbildung 4.33: Umsatz von CO in Abhängigkeit der Temperatur für die unterschiedlichen Temperaturintervalle in Anwesenheit verschiedener Katalysator-Systeme.

Ein Vergleich der Aktivitätsmaxima aller vier Katalysatoren zeigt für $86\text{Fe}_{14}\text{Cr}$ und $88\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$ mit gut 90 % des möglichen Umsatzes von CO die höchsten Aktivitäten. Der Referenzkatalysator 100Fe liegt mit 80 % etwas niedriger, aber noch in einem ähnlichen Bereich. Der Mo_2C -Katalysator zeigt hingegen ein Maximum von weniger als 60 % und damit eine deutlich geringere Aktivität als die eisenbasierten Katalysatoren.

Der Befund, dass die chromhaltigen Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen als der Referenzkatalysator 100Fe , entspricht den Erwartungen, da die Zugabe von Cr_2O_3 zu einer Aktivitätssteigerung führt (Abschnitt 2.3) [NEW80]. Die geringere spezifische Oberfläche des Referenzkatalysators 100Fe gegenüber den chromhaltigen Katalysatoren spielt in diesem Fall vermutlich eher eine untergeordnete Rolle. Auch die von Rhodes *et al.* beschriebene Aktivitätssteigerung durch eine Absenkung der Aktivierungsenergie bei Zugabe von CuO ist gut zu erkennen [RHO02]. Der Katalysator $88\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$ wird im Vergleich zu $86\text{Fe}_{14}\text{Cr}$ und 100Fe bei niedrigeren Temperaturen aktiv. Der Cu-haltige Katalysator $88\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$ zeigt im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren bereits ab einer Temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ eine signifikante Aktivität, wird also als erster aktiv. Als Maß für die thermochemische Stabilität wird neben dem Aktivitätsmaximum auch die Änderung der Aktivierungstemperatur im Verlauf der Temperaturzyklen herangezogen. Dazu wird im Folgenden jeweils die Temperatur betrachtet, bei der ein CO-Umsatz von 20 % erzielt wird. Das Aktivitätsmaximum des $88\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$ sinkt im Laufe der verschiedenen Temperaturzyklen mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab und beträgt im zweiten Durchlauf des Intervalls von $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch 80 % CO-Umsatz. Außerdem nimmt die Temperatur, bei der 20 % CO umgesetzt werden, mit fortlaufendem Temperaturintervall von $200\text{ }^\circ\text{C}$ auf knapp $400\text{ }^\circ\text{C}$ kontinuierlich zu. Der Referenzkatalysator zeigt diesbezüglich ein ähnliches Verhalten, die Temperatur nimmt aber nur von etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis knapp $400\text{ }^\circ\text{C}$ kontinuierlich zu. Die Verschiebung der Temperatur, bei welcher der Katalysator aktiv wird, ist wahrscheinlich auf eine teilweise Deaktivierung durch Versinterung zurückzuführen. Das $86\text{Fe}_{14}\text{Cr}$ zeigt bis zum ersten $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ -Intervall ein ziemlich konstantes Aktivitätsmaximum, mit sehr konstanten Temperaturen für 20 % CO-Umsatz von knapp über $300\text{ }^\circ\text{C}$. Lediglich im Wiederholungs-Temperatur-Intervall von $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ fällt die Aktivität sprunghaft unter knapp 80 % CO-Umsatz, während die Temperatur für 20 % CO-Umsatz auf etwa $380\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigt. Das Verhalten des $88\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{Cu}$ -Katalysators ist vermutlich auf die mit 10 Gew.-%

gegenüber 14 Gew.-% bei 86Fe14Cr geringere Cr_2O_3 -Menge zurückzuführen. Der Katalysator scheint also, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, durch den geringeren Cr-Gehalt stärker zu versintern [NEW80]. Dies kann durch die weiter unten folgende Analyse der Phasenzusammensetzung nach den Temperaturzyklen untermauert werden.

Die deutlich geringere Aktivität des Mo_2C -Katalysators von weniger als 60 % CO-Umsatz gegenüber den eisenhaltigen Katalysatoren kann einerseits durch die mit $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterials begründet sein (Tabelle 4.10). Nach der theoretischen Betrachtung der thermodynamischen Stabilität ist aber davon auszugehen, dass Mo_2C in der Synthesegas-Atmosphäre bei diesen Temperaturen nicht stabil ist und größtenteils MoO_2 vorliegt. Verluste des Katalysatormaterials durch Abdampfen von Molybdän sind den thermodynamischen Berechnungen nach ebenfalls nicht auszuschließen. Mit fortlaufendem Temperaturintervall und damit zunehmender Höchst-Temperatur nimmt die Temperatur, ab welcher der Katalysator aktiv wird, stetig zu. Dies spricht wie bei den eisenbasierten Katalysatoren für eine Zunahme der Aktivierungsenergie des Katalysators und ist wahrscheinlich auf eine Versinterung zurückzuführen.

Die Tabelle 4.13 zeigt die Ergebnisse von XRD-Untersuchungen mit einer Quantifizierung der Phasenzusammensetzung der vier Katalysatoren nach dem Durchlaufen aller Temperaturintervalle.

Tabelle 4.13: Quantifizierung der Phasenzusammensetzung der CO-Shift-Katalysatoren nach den Temperaturzyklen aus XRD-Messungen im Vergleich zu berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe von Eisen	mittels FactSage berechnet	Anteil / Gew.-% aus XRD
100Fe	Fe ₃ O ₄	+3/+2		82
	FeO	+2	FeO	14
	Fe	0		5
86Fe14Cr	Fe ₃ O ₄	+3/+2	FeCr ₂ O ₄ + Fe ₃ O ₄	100
88Fe10Cr2Cu	Fe ₂ O ₃	+3		4
	Fe _{2,67} O ₄	+3/+2		21 [*]
	Fe ₃ O ₄	+3/+2	FeCr ₂ O ₄ + Fe ₃ O ₄	39 [*]
	FeO	+2	FeO	1
	Fe	0		34
	Cu	0	Cu	0
Mo ₂ C	Mo ₂ C		Mo ₂ C	88
	MoO ₂			12

^{*}: Der Fehler beträgt mehr als 5 %. Die Summe der beiden Phasen Fe_{2,67}O₄ und Fe₃O₄ liegt aber sicher bei 60 Gew.-%.

Die Tabelle zeigt, dass der Referenzkatalysator 100Fe durch die reduzierenden Bedingungen teilweise zu FeO und sogar bis zum metallischen Eisen reduziert wurde [RHO02]. Er liegt aber auch noch zu 82 % als katalytisch aktiver Spinell Fe₃O₄ vor. Der Katalysator 86Fe14Cr liegt wie erwartet zu 100 % in Form des aktiven Fe₃O₄ vor. Diese Ergebnisse demonstrieren, dass durch die Zugabe von Cr₂O₃ anscheinend wie in der Literatur beschrieben, eine Stabilisierung des Spinells erzielt wurde. Die sprunghafte Abnahme der katalytischen Aktivität im letzten Temperaturintervall ist also offenbar ein Versinterungseffekt und nicht durch die Umwandlung in eine andere Phase bedingt. Der Katalysator 88Fe10Cr2Cu mit geringerem Chromgehalt liegt (mit einem Fehler > 5 %) zu 39 % als Spinell, aber auch zu 21 % als kubisches Maghemit (Fe_{2,67}O₄) vor. Dies ist eine sogenannte Übergangsphase vom kubischen Fe₃O₄ zum kubischen Fe₂O₃. Sie kann als Fe₃O₄-Spinell mit stöchiometrischen Fehlstellen aufgefasst werden [KLO78]. Des Weiteren enthält das 88Fe10Cr2Cu nach den verschiedenen Temperaturzyklen 4 % Fe₂O₃. Insgesamt ist also zu erkennen, dass 88Fe10Cr2Cu im Gegensatz zum 86Fe14Cr teilweise oxidiert wurde.

Der Katalysator Mo_2C liegt nach der Thermozyklisierung laut XRD noch zu 88 % als Mo_2C vor und wurde nur zu 12 % zum MoO_3 oxidiert. Bei Betrachtung des Stabilitätsdiagrammes ist dies zunächst erstaunlich, da Mo_2C unter Synthesegas bei keiner der verwendeten Temperaturen thermodynamisch stabil ist. Es besteht die Möglichkeit, dass ein Abdampfen von Molybdän zu einer Verfälschung des Ergebnisses zu Gunsten des Mo_2C -Anteils geführt hat. Die Tabelle 4.14 zeigt Ergebnisse von Messungen der **spezifischen Oberfläche** der Katalysatoren vor und nach der Zyklisierung.

Tabelle 4.14: Ergebnisse von BET-Messungen der CO-Shift-Katalysatoren vor und nach den Thermozyklisierungen.

Katalysator	BET-Oberfläche / m^2/g		Verringerung der Oberfläche / %
	vorher	nachher	
100Fe	9,3	konnte nicht ermittelt werden	
100Fe	9,3	3,0*	68
86Fe14Cr	23	3,5	85
88Fe10Cr2Cu	23	2,4	90
Mo_2C	1,4	0,5	64

* : Wiederholungsmessung nach dem ersten Temperaturintervall von 200 °C bis 400 °C.

Die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren im Ausgangszustand liegen herstellungsbedingt nicht für alle Katalysatoren im gleichen Bereich. Der Referenzkatalysator Fe_2O_3 und das Mo_2C sind kommerzielle Pulver, während die chromhaltigen Eisenkatalysatoren mittels Pechini-Synthese hergestellt wurden. Mit Hilfe dieser Sol-Gel-Syntheseroute wurden gezielt Pulver mit kleinen Partikelgrößen hergestellt. Die Ergebnisse nach der Thermozyklisierung veranschaulichen, dass die spezifische Oberfläche aller vier Katalysatoren kleiner ist als im Ausgangszustand. Die spezifische Oberfläche des Referenzkatalysators 100Fe konnte nach der Durchführung der gesamten Testreihe nicht mehr bestimmt werden, da die dafür benötigte Probenmenge aufgrund der sehr niedrigen spezifischen Oberfläche sehr groß gewesen wäre. Aus diesem Grund wurde neues Probenmaterial des Referenzkatalysators 100Fe bereits nach dem ersten Temperaturintervall von 200 °C bis 400 °C untersucht. Die Messung zeigt bereits hier mit einer Verringerung der Oberfläche von 9,3 m^2/g auf 3,0 m^2/g eine Abnahme um 68 %. Die beiden chromhaltigen Eisenkatalysatoren zeigen nach der gesamten Testreihe eine Abnahme um 85 % bzw. sogar 90 % für den Katalysator 88Fe10Cr2Cu. Die Versuchsbedingungen dieser Thermozyklisierung stellen große Anforderungen an die thermochemische Stabilität der Katalysatoren und können näherungsweise zur

Betrachtung eines Langzeitverhaltens herangezogen werden. Im späteren Betrieb wird der Katalysator idealerweise beim Aufheizen auf Betriebsbedingungen einmal aktiviert und nicht mehr abgekühlt. Für ein besseres Verständnis der thermochemischen Stabilität ist es jedoch erforderlich, den Katalysator auch unter den obigen Versuchsbedingungen zu testen. Die etwas größere Verringerung der Oberfläche von 88Fe10Cr2Cu gegenüber 86Fe14Cr bestätigt die bereits angestellten Vermutungen, dass durch den geringeren Chromgehalt eine schlechtere Stabilisierung gegenüber Versinterung erzielt wird. Das Mo₂C zeigt mit einer Verringerung der Oberfläche von 64 % die beste Stabilität gegenüber Versinterung.

4.2.5 Schlussfolgerungen

Die Arbeiten haben ergeben, dass der Einsatz eines Katalysators für die CO-Shift-Reaktion selbst bei hohen Temperaturen zu einer beträchtlichen Steigerung des CO-Umsatzes führt. Somit wurde experimentell bestätigt, dass der Einsatz eines Katalysators auch bei einem Betrieb des CO-Shift-Membranreaktors bei hohen Temperaturen bis mindestens 900 °C sinnvoll ist.

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und der thermochemischen Stabilität der vier untersuchten Katalysatoren demonstrieren, dass Mo₂C wie erwartet nicht für die geplante Anwendung geeignet ist. Der maximale CO-Umsatz von weniger als 60 % ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die unter den Anwendungsbedingungen katalytisch inaktiv vorliegende Phase MoO₃ zurückzuführen. Für die chromhaltigen Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu wurden wie erwartet die vielversprechendsten Ergebnisse erzielt. Dieser Befund deckt sich sehr gut mit den Erwartungen nach der theoretischen Betrachtung der thermodynamischen Stabilität. Die beiden Katalysatoren weisen eine ähnlich gute maximale katalytische Aktivität von bis zu 90 % des absoluten CO-Umsatzes auf. Das 86Fe14Cr zeigt bei der Thermozyklisierung im Vergleich zu 88Fe10Cr2Cu eine etwas besser reproduzierbare katalytische Aktivität. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche spricht für eine etwas geringere Versinterung von 86Fe14Cr gegenüber 88Fe10Cr2Cu, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf die in der Literatur beschriebene Stabilisierung gegenüber Versinterung durch einen höheren Chromgehalt zurückzuführen ist [RHO02]. Die beiden chromstabilisierten Katalysatoren sind somit für einen Einsatz für die geplante Anwendung bis zu einer Temperatur von 900 °C sehr gut geeignet.

4.3 Kompatibilität von Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren unter kraftwerksnahen Bedingungen

Für den späteren Einsatz in einem katalytischen CO-Shift-Membranreaktor sollen Systeme bestehend aus einer H₂-selektiven Membran und einem CO-Shift-Katalysator verwendet werden. Bei Verwendung einer Geometrie mit direktem Kontakt der Materialien muss allerdings vorab geklärt werden, ob diese miteinander reagieren oder sich gegenseitig nachteilig beeinflussen. Die Kompatibilitätsuntersuchungen wurden analog zu den Stabilitätsuntersuchungen der Membranmaterialien ohne Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Für den späteren Einsatz der Systeme ist neben der Kompatibilität der Materialien für den Katalysator besonders wichtig, dass er unter den Anwendungsbedingungen in einer katalytisch aktiven Form vorliegt.

Als mischleitende Membranmaterialien wurden **La_{5,5}WO_{12-δ}** und das substituierte Bariumzirkonat **BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ}** verwendet, weil diese auf Grundlage der Stabilitätsuntersuchungen die beste Eignung für die geplante Anwendung aufweisen. Aufgrund der geringen Stabilität bei niedrigeren Temperaturen wurden Systeme mit La_{5,5}WO_{12-δ} nur bei 900 °C untersucht, während Systeme mit BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Yb_{0,08}Ni_{0,02}O_{3-δ} bei 600 °C und 900 °C getestet wurden. Als CO-Shift-Katalysatoren kamen alle drei eisenbasierten Verbindungen zum Einsatz.

Die durchgeführten Untersuchungen liefern insgesamt eine große Menge an Informationen über die Katalysatoren, eventuell auftretende Reaktionszonen an der Grenzfläche sowie über die Membranmaterialien selbst. Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse zu den Katalysatoren beschrieben und diskutiert. Diese werden sowohl mit den laut der Phasendiagramme thermodynamisch zu erwartenden Ergebnissen als auch mit den Ergebnissen nach der Thermozyklisierung verglichen (Abschnitt 4.2). Auf diese Weise können Rückschlüsse auf den Einfluss der räumlichen Nähe zum Membranmaterial gezogen werden. Darauf folgt eine Betrachtung von eventuell auftretenden Zwischenschichten, bevor die Ergebnisse zu den Membranmaterialien diskutiert werden.

La_{5,5}WO_{12-δ}

In Abbildung 4.34 sind exemplarisch fotografische Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus La_{5,5}WO_{12-δ} und dem Katalysator 86Fe14Cr vor und nach Auslagerungen in Synthesegas- bzw. Retentat-Atmosphäre bei 900 °C zu sehen.

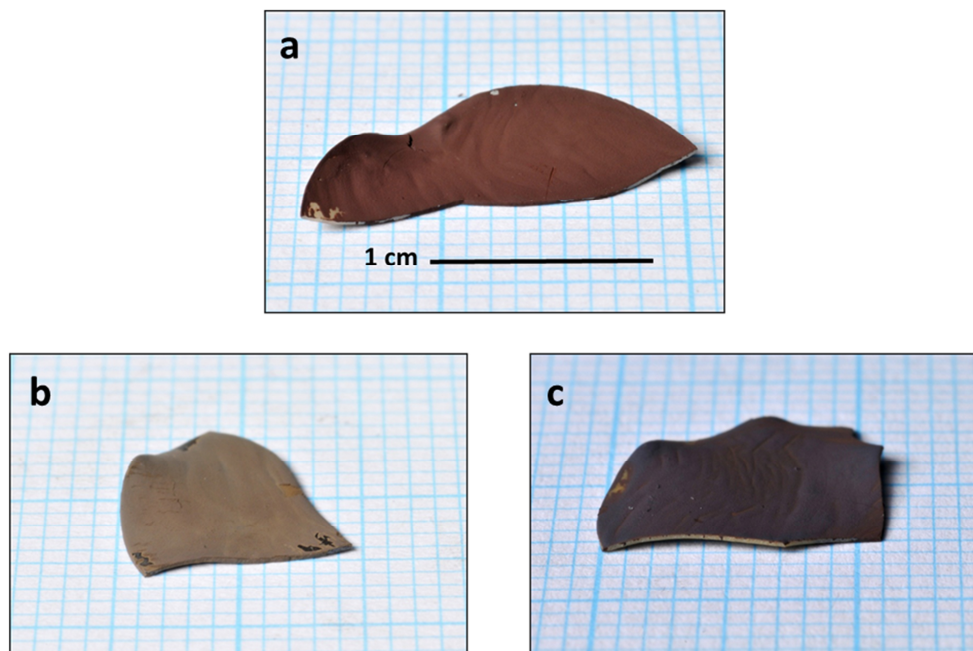


Abbildung 4.34: Fotos von Membran-Katalysator-Systemen aus La_{5,5}WO_{12-δ} und 86Fe14Cr auf Millimeterpapier. (a) vor Auslagerung, (b) Auslagerung in Synthesegas bei 900 °C; (c) Auslagerung in Retentat bei 900 °C.

Die Farbunterschiede der Proben sind auf die unterschiedlichen Oxidationszustände des Katalysators 86Fe14Cr in den verschiedenen Atmosphären zurückzuführen. Die nicht planare Probengeometrie ist präparationsbedingt und auf eine nicht homogene Schrumpfung beim Sintern der foliengegossenen Proben zurückzuführen. Im Rahmen dieser Untersuchungen ist dies jedoch nicht von Nachteil.

Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C

Es wurden Systeme mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ als Membranmaterial und den drei eisenbasierten Katalysatoren 100Fe, 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu untersucht. Die Abbildung 4.35 zeigt REM-Aufnahmen des Systems $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -100Fe vor und nach der Auslagerung in der Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C.

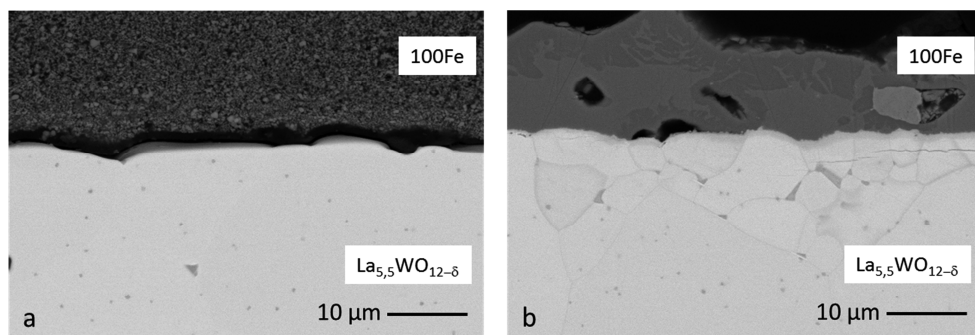


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -100Fe vor (a) und nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C (b).

Der Katalysator besitzt vor der Auslagerung eine gleichmäßige, poröse Mikrostruktur. Zwischen dem Katalysator und dem Membranmaterial hat sich bei der Präparation des Querschliffes ein Spalt gebildet, vermutlich aufgrund der pulverförmigen Morphologie des Katalysators. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ weist wie erwartet eine gleichmäßige und weitestgehend dichte Struktur mit wenigen kleinen Poren auf.

Die REM-Aufnahme nach der Auslagerung zeigt sehr deutlich, dass der Katalysator stark versintert ist. Dies führt zu einer massiven Abnahme der spezifischen Oberfläche des Katalysators und damit zu einer irreversiblen Deaktivierung. Der Referenzkatalysator 100Fe eignet sich also wie erwartet nicht für die geplante Anwendung. Die erhaltenen Ergebnisse haben jedoch zu einigen Erkenntnissen bezüglich der Beeinflussung von Membranmaterial und Katalysator geführt. Für eine bessere Ansicht ist die REM-Aufnahme nach der Auslagerung in Abbildung 4.36 noch einmal größer dargestellt.

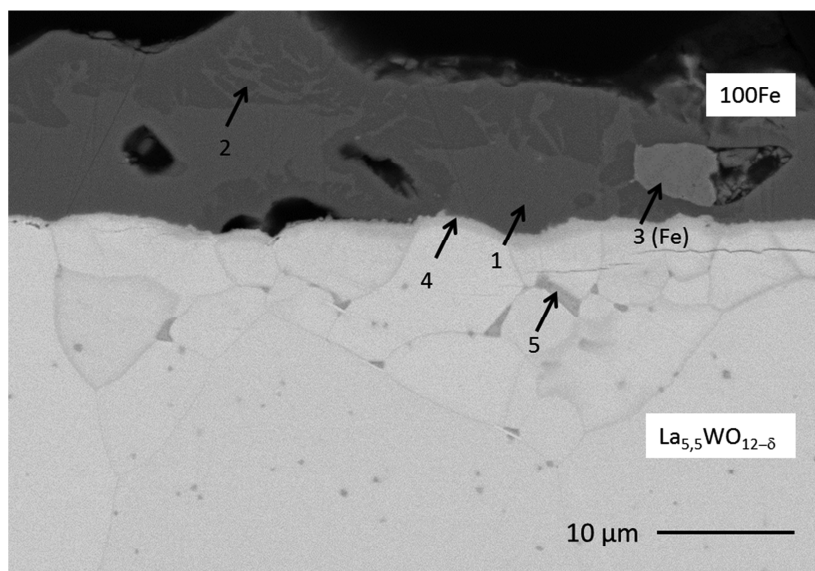


Abbildung 4.36: Vergrößerte REM-Aufnahme des Systems $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-6}\text{-100Fe}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In der vergrößerten Abbildung sind innerhalb der Katalysatorschicht Materialkontraste zu sehen, die auf unterschiedlich zusammengesetzte Phasen hindeuten. Die Pfeile im Bild markieren verschiedene Stellen, an denen EDX-Analysen durchgeführt wurden. Die zugehörigen Spektren sind im Anhang zu finden. Die im REM von den drei Katalysator-Phasen am hellsten erscheinende und somit schwerste Phase (3) kann laut EDX als metallisches Eisen identifiziert werden.

Nach der thermodynamischen Betrachtung der Stabilität in Abschnitt 4.2.2 wurde jedoch erwartet, dass der Katalysator vollständig als FeO vorliegt (Abbildung 4.27, Abschnitt 4.2.2). Die mittels Rietveldverfeinerung durchgeführte Phasenzusammensetzung in Tabelle 4.15 zeigt jedoch 63 Gew.-% Fe_3O_4 und sogar 29 Gew.-% Fe_2O_3 . Die Anwesenheit von Fe_2O_3 überrascht zunächst, denn das theoretisch berechnete Phasendiagramm von Fe-O zeigt einen großen Abstand zwischen den Stabilitätsbereichen von FeO und Fe_2O_3 . Die Kinetik der Phasenumwandlung von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam, weshalb dies als Grund für dessen Anwesenheit ausscheidet. Demnach wäre entweder eine sehr große Temperaturabsenkung oder eine sehr große Zunahme des $p\text{O}_2$ erforderlich, um den Stabilitätsbereich von Fe_2O_3 zu erreichen. Da eine Absenkung der Temperatur nicht erfolgte, ist davon auszugehen, dass der effektive $p\text{O}_2$ in räumlicher Nähe des Katalysators während

der Auslagerung erhöht wurde und so zu einer Oxidation von FeO zu Fe₂O₃ geführt hat. Eine Möglichkeit hierfür stellt ein Sauerstoffausbau aus La_{5,5}WO_{12-δ} dar. Oxide tendieren unter reduzierenden Bedingungen zum Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter [TEL07]. Eine Abschätzung der erforderlichen Sauerstoffmenge für eine vollständige Oxidation des Katalysators von Fe₃O₄ zu Fe₂O₃ hat ergeben, dass bei einem Massenverhältnis von Membranmaterial zu Katalysator von 3,3:1 6,2 % des Oxidsauerstoffes benötigt werden. Die zugehörige Rechnung befindet sich im Anhang. Da es sich bei La_{5,5}WO_{12-δ} ohnehin um ein Material handelt, dass Sauerstoffleerstellen aufweist, ist davon auszugehen, dass die strukturelle Stabilität durch den Ausbau der errechneten Sauerstoffmenge nicht messbar beeinträchtigt wird. Vergleicht man die quantifizierte Phasenzusammensetzung nach der Auslagerung mit der Zusammensetzung nach der Thermozyklisierung (Tabelle 4.15), so ist zu erkennen, dass der Referenzkatalysator hier insgesamt in einem höher oxidierten Zustand vorliegt.

Tabelle 4.15: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen des Referenzkatalysators 100Fe auf La_{5,5}WO_{12-δ} nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C im Vergleich zu berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	Anteil / Gew.-% aus XRD		
			berechnet für 900 °C Synthesegas *	nach Thermo- zyklisierung	nach 900 °C Synthesegas
100Fe	Fe ₂ O ₃	+3		0	29
	Fe ₃ O ₄	+3/+2		82	63
	FeO	+2	FeO	14	8,0
	Fe	0		5,0	0

*: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2.

Die Genauigkeit der Quantifizierung liegt bei 1 %, sofern alle Reflexe für die Quantifizierung einbezogen werden konnten. Ist das nicht der Fall, so wird im Folgenden gesondert darauf hingewiesen. Bei den vorgestellten Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass die Zahlenwerte bei einer inhomogenen Zusammensetzung der untersuchten Fläche, wie in diesem Fall, nicht für die gesamte Probe repräsentativ sein müssen. Für eine generelle Aussage zu den Oxidationszuständen ist die Genauigkeit jedoch ausreichend. Die Detektion von einzelnen Partikeln aus elementarem Eisen ist aufgrund der oben genannten Gründe schwierig. Dies ist sehr wahrscheinlich auch die Ursache dafür, dass die XRD-Ergebnisse im Gegensatz zu denen nach der Thermozyklisierung (5,0 Gew.-%), kein reines Eisen zeigen. Die Pulverdiffraktogramme nach der Thermozyklisierung wurden anhand von homogen gemörserten Pulvern

aufgenommen, während nach der Auslagerung an den Katalysatorschichten gemessen wurde.

Beim Übergang von der Katalysatorschicht zum Membranmaterial in Abbildung 4.36 ist eine 1 bis 2 μm breite Übergangszone sichtbar, die während der Auslagerung entstanden ist. Der Anregungsbereich für die EDX-Analyse ist deutlich größer als die Dicke der Übergangszone, weshalb keine konkrete Aussage über die Zusammensetzung dieser Phase getroffen werden kann. Die EDX-Analyse an der Stelle (4) zeigt sowohl die Elemente des Katalysator als auch des Membranmaterials. Die Anwesenheit einer solchen Übergangszone lässt vermuten, dass die beiden Materialien miteinander reagieren, was ein Ausschluss-Kriterium für den Einsatz von Fe_2O_3 in direktem Kontakt zu $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ sein kann.

Das Membranmaterial $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ zeigt nach der Auslagerung einen deutlichen Materialkontrast zwischen einigen Korngrenzen und dem Inneren der Partikel. Eine EDX-Analyse (5) zeigt die Anwesenheit von Eisen in den Korngrenzen. Dies spricht für eine Migration von Eisen in das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ und auch für eine mögliche Reaktion zwischen den beiden Materialien. Die verfärbten Korngrenzen sind in der REM-Aufnahme über die gesamte Tiefe des Membranmaterials von etwa 30 μm zu sehen. Es ist davon auszugehen, dass die Migration und somit auch die Reaktion mit fortschreitender Versuchsdauer zunehmen. Eine Degradation des Membranmaterials durch einen massiven Sauerstoffabbau ist hier nicht zu erkennen. Dies würde sich typischerweise anhand der Bildung von Poren und einer insgesamt degradierten Mikrostruktur äußern.

Die Abbildung 4.37 zeigt REM-Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ und allen drei eisenbasierten Katalysatoren nach der Auslagerung bei 900 °C in Synthesegas-Atmosphäre im direkten Vergleich.

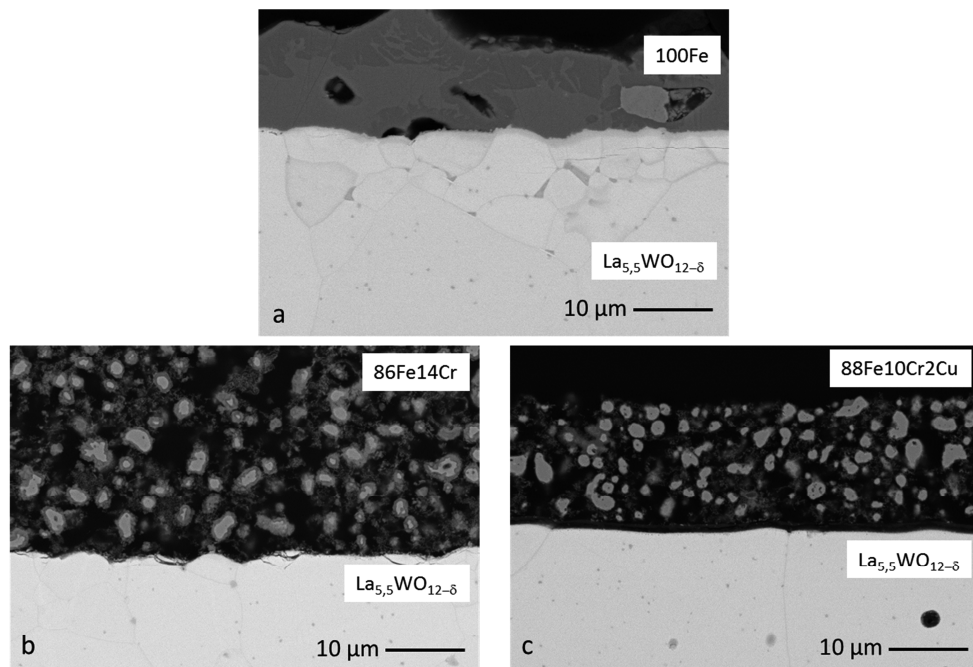


Abbildung 4.37: REM-Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ mit (a) 100Fe, (b) 86Fe14Cr, (c) 88Fe10Cr2Cu als Katalysatoren nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C.

Während der Referenzkatalysator 100Fe nach der Auslagerung als stark versinterte Katalysatorschicht vorliegt, zeigen die chromhaltigen Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu im Gegensatz dazu noch einzelne, räumlich voneinander getrennte und nur teilweise versinterte Partikel bzw. Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu 5 µm. Diese besitzen beim 86Fe14Cr einen hellen Kern mit einer dunkleren Hülle, die eine dichte, aber rissige Morphologie aufweist. Bei dem Katalysator 88Fe10Cr2Cu sind im Vergleich zum 86Fe14Cr tendenziell etwas stärker versinterte Agglomerate mit einer weniger ausgeprägten Hülle zu sehen. Die stärkere Versinterung von 88Fe10Cr2Cu deckt sich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2 und ist sehr wahrscheinlich auf den geringeren Chromanteil des Katalysators zurückzuführen. Die Abbildung 4.38 zeigt den Katalysator 86Fe14Cr im System

mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ in vergrößerter Darstellung mit einigen indizierten Stellen, an denen EDX-Analysen durchgeführt wurden.

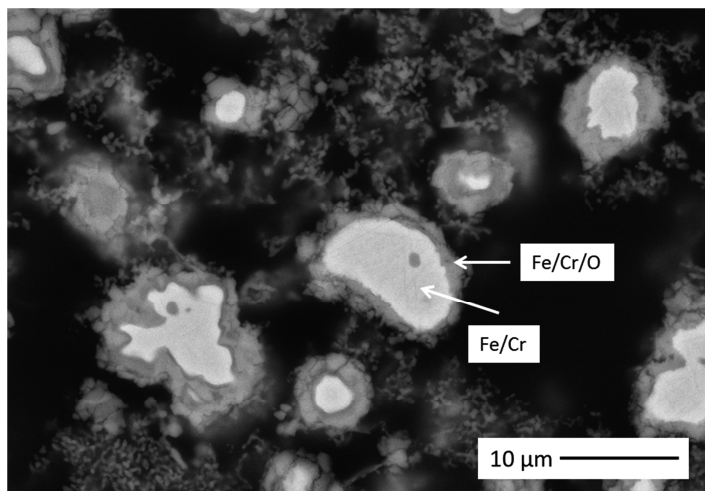


Abbildung 4.38: REM-Aufnahme von 86Fe14Cr im System mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C.

Die EDX-Analyse hat ergeben, dass die hellen Kerne aus einer Mischung von metallischem Eisen und Chrom bestehen, während die Elementverteilung in der umgebenden Hülle mit der des Katalysators im Ausgangszustand vergleichbar ist. Die Ergebnisse aus den XRD-Messungen zeigen für den Katalysator 86Fe14Cr 58 Gew.-% des katalytisch aktiven Spinells Fe_3O_4 , aber auch 21 Gew.-% Fe_2O_3 (Tabelle 4.16).

Tabelle 4.16: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen der eisenbasierten Katalysatoren auf $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C im Vergleich zu berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	Anteil / Gew.-% aus XRD		
			berechnet für 900 °C Synthesegas ^{*1}	nach Thermozyklisierung	nach 900 °C Synthesegas
86Fe14Cr	Fe_2O_3	+3		0	21
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	100	58
	FeO	+2	FeO	0	0
	Fe-Cr	0		0	9
	Fe_3C			0	12
88Fe10Cr2Cu	Fe_2O_3	+3		4	0
	$\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$	+3/+2		21 ^{*2}	41
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	39 ^{*2}	0
	FeO	+2	FeO	1	0
	Fe	0		34	0
	Cu	0	Cu	0	0
	Fe_3C			0	53
	Fe_5C_2			0	6,5

^{*1}: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2. ^{*2}: Der Fehler beträgt mehr als 5 %. Die Summe der beiden Phasen $\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$ und Fe_3O_4 liegt aber sicher bei 60 Gew.-%.

Die metallischen Kerne sind vollständig umhüllt und können daher nur schlecht mittels XRD detektiert werden. Gemäß dem Phasendiagramm Fe-Cr-O in Abbildung 4.28 wurden die Phasen FeCr_2O_4 und FeO erwartet. Die Quantifizierung der chromhaltigen Phasen neben eisenhaltigen Phasen ist aufgrund der starken Röntgenfluoreszenz von Eisen bei der verwendeten Cu-Strahlung sehr schwierig. Aus diesem Grund werden im Folgenden stellvertretend für Fe-Cr-Mischphasen die entsprechenden eisenhaltigen Phasen betrachtet. Nach der Thermozyklisierung lag der Katalysator 86Fe14Cr vollständig als katalytisch aktives Fe_3O_4 vor. Möglicherweise ist analog zu dem System $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -100Fe ein Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ für die teilweise Oxidation zum Fe_2O_3 verantwortlich. Weiterhin fällt auf, dass die Katalysatoren im Gegensatz zur Thermozyklisierung teilweise bis zum elementaren Metall reduziert wurden. Es ist gut möglich, dass hierfür der in den Siebdruckpasten enthaltene Binder verantwortlich ist. Dieser besteht aus Terpeniol und Ethylcellulose und wird simultan beim Aufheizen des Katalysators in der Synthesegas-Atmosphäre ausgebrannt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde bewusst auf eine zusätzliche Temperaturbehandlung zum Ausbrennen der organischen Bestandteile (Entbindern) verzichtet, um mögliche Sintervorgänge, Reaktionen zwischen Membranmaterial und Katalysator sowie die Migration von Elementen, die darauf zurückzuführen

sind, ausschließen zu können. Für Folgestudien empfiehlt sich jedoch eine separate Entbinderung vor dem Experiment. Durch die Verbrennung von organischen Bestandteilen wird der Umgebung vorübergehend Sauerstoff entzogen, was lokal zu einer deutlichen Absenkung des p_{O_2} führt. Aus dem Fe-Cr-O-Phasendiagramm in Abbildung 4.28 wird deutlich, dass durch diese Partialdruck-Absenkung eine Reduktion des Katalysators bis hin zu metallischem Eisen und Chrom möglich wird. Dies würde auch die Bildung von Fe_3C (12 Gew.-%) erklären, da dieses bei der Thermozyklierung nicht entsteht und dessen Bildung durch sehr reduzierende Bedingungen begünstigt wird [BON02]. Nachdem der Binder vollständig ausgebrannt ist, sollte sich die geplante Synthesegas-Atmosphäre unverfälscht einstellen. Es ist weiterhin zu vermuten, dass durch die anfängliche Reduktion zum Metall die Sinteraktivität des Katalysators stark zunimmt. Metalle haben aufgrund ihres niedrigeren Schmelzpunktes in der Regel eine wesentlich höhere Sinteraktivität als ihre Oxide [TEL07]. Es ist also möglich, dass die zunächst entstandenen versinterten Metallpartikel nach dem vollständigen Ausbrennen des Binders zum katalytisch aktiven Fe_3O_4 reoxidieren und später durch den Sauerstoffausbau aus dem Oxid weiter bis zum Fe_2O_3 oxidieren. Die stark ausgeprägte oxidische Hülle um die versinterten Metallkerne beim 86Fe14Cr spricht für diese Vermutungen.

Im Fall des Katalysators 88Fe10Cr2Cu zeigen die XRD-Ergebnisse nach der Auslagerung 41 Gew.-% $Fe_{2,67}O_4$ (Maghemit, Übergangsphase von kubischem Fe_3O_4 zu kubischem Fe_2O_3), 53 Gew.-% Fe_3C und 6,5 Gew.-% Fe_5C_2 . Hier ist im Gegensatz zu den beiden anderen eisenbasierten Katalysatoren kein Fe_2O_3 entstanden. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass die Anwesenheit von Cu in dem Katalysator die Ausbildung einer sehr dünnen schützenden Cr_2O_3 -Schicht um die metallischen Kerne herum fördert, welche so vor einer Oxidation zu Fe_2O_3 geschützt werden könnten. Laut thermodynamischer Berechnung wurden die Phasen $FeCr_2O_4$, FeO und elementares Cu erwartet. Die Detektion geringer Mengen Cu ist mittels XRD neben eisenhaltigen Phasen aufgrund dessen starker Röntgenfluoreszenz jedoch erschwert. Nach der Thermozyklierung zeigt der Katalysator 88Fe10Cr2Cu hauptsächlich eine Mischphase aus $FeCr_2O_4$ und Fe_3O_4 . Verglichen damit zeigt der Katalysator nach der Auslagerung neben der Anwesenheit von Carbiden mit dem Maghemit als Übergangsform vom Spinell zum kubischen Fe_2O_3 eine höher oxidierte Form. Hierfür ist vermutlich analog zu den Systemen $La_{5,5}WO_{12-8}$ -100Fe und $La_{5,5}WO_{12-8}$ -86Fe14Cr ebenfalls der Sauerstoff-Ausbau aus dem $La_{5,5}WO_{12-8}$ verantwortlich. Die Anwesenheit der Carbide ist wie beim Katalysator

86Fe14Cr vermutlich auch in diesem Fall auf die vorübergehende starke Absenkung des pO_2 durch das Ausbrennen der organischen Anteile der Siebdruckpaste zurückzuführen.

Die Übergänge vom Katalysator zum Membranmaterial (Abbildung 4.38) in den Systemen mit chromhaltigen Katalysatoren weisen im Gegensatz zum System mit dem Referenzkatalysator 100Fe keine Übergangszone auf. Dies ist wahrscheinlich durch die Abnahme des direkten Kontaktes vom Katalysator zum Membranmaterial aufgrund der Agglomeratbildung beim Sintern zu erklären.

Das Membranmaterial zeigt bei beiden Systemen mit chromhaltigen Katalysatoren auch teilweise Korngrenzen mit einer anderen Zusammensetzung als im Korninneren. Bei dem System $La_{5,5}WO_{12-8}$ -86Fe14Cr ist laut EDX mindestens bis zu einer Tiefe von 5 μm unterhalb der Übergangszone Eisen im Inneren des Membranmaterials zu finden, im Fall von 88Fe10Cr2Cu bis zu 2 μm . Es liegen für jede Probe nur einzelne EDX-Analysen vor, weshalb an dieser Stelle keine allgemeingültige Aussage über die Eindringtiefe des Eisens getroffen werden kann. Verglichen mit der Konzentration von Eisen in den Korngrenzen ist diese im Inneren der Körner vermutlich so gering, dass dies nicht als Materialkontrast sichtbar wird. Es ist zu sehen, dass auch ohne die Ausbildung einer Übergangszone von Membran und Katalysator Eisen in das Membranmaterial hinein diffundiert. Dieser Effekt führt langfristig möglicherweise zu mechanischen Schäden am System, so dass auch die chromstabilisierten Eisenkatalysatoren in der Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C für einen direkten Kontakt mit dem Membranmaterial nicht die idealen Eigenschaften aufweisen.

Retentat-Atmosphäre bei 900 °C

In Abbildung 4.39 sind REM-Aufnahmen von den Systemen $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -86Fe14Cr und $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -88Fe10Cr2Cu vor und nach Auslagerung in der Retentat-Atmosphäre bei 900 °C zu sehen. Das System $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -100Fe wurde aufgrund der Ergebnisse zu der Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre nicht weiter untersucht.

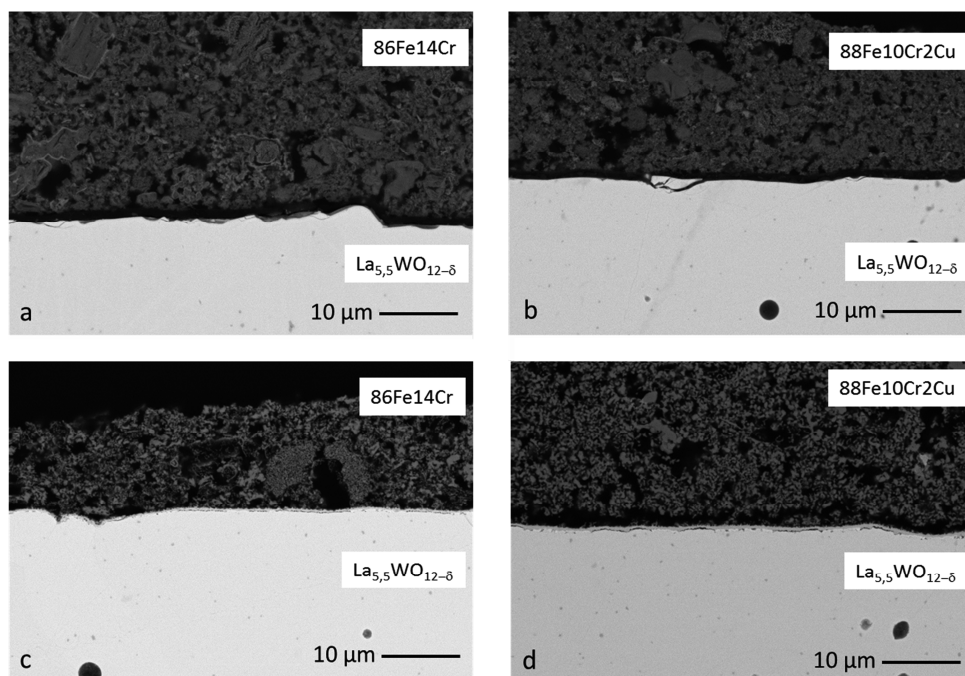


Abbildung 4.39: REM-Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ mit 86Fe14Cr (a + c) und 88Fe10Cr2Cu (b + d) als Katalysatoren vor und nach der Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei 900 °C.

Ein Vergleich der REM-Aufnahmen vor (oben) und nach (unten) der Auslagerung zeigt für beide Katalysatoren eine sehr ähnliche Morphologie. Insgesamt weisen beide Katalysatoren noch die gewünschte poröse Mikrostruktur auf. Es ist wahrscheinlich, dass durch den mit 6 Größenordnungen höheren $p\text{O}_2$ in der Retentat-Atmosphäre gegenüber der Synthesegas-Atmosphäre dessen Absenkung durch das Ausbrennen der Binderbestandteile nicht ausgereicht hat, um in den Stabilitätsbereich der reinen Metalle zu gelangen, bzw. nicht zur kompletten Reduktion führte. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen in Tabelle 4.17 für keinen der drei Katalysatoren die Bildung von

Eisencarbiden aufweisen. Die Quantifizierung zeigt allerdings, dass alle drei Katalysatoren vollständig in Form des katalytisch nicht aktiven Fe_2O_3 vorliegen. Die Tatsache, dass nach der theoretischen Betrachtung der thermodynamischen Stabilität in Abschnitt 4.2 jeweils eine katalytisch aktive Spinell-Phase vorliegen sollte, steht zunächst nicht im Einklang mit diesem Befund. Es ist möglich, dass der $p\text{O}_2$ auch in der Retentat-Atmosphäre bei 900 °C mit $7,62 \cdot 10^{-11}$ atm ausreichend niedrig ist, um den Sauerstoff-Ausbau aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ zu begünstigen und dadurch eine Oxidation der katalytisch aktiven Spinell-Phasen zu Fe_2O_3 zu induzieren.

Tabelle 4.17: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen der eisenbasierten Katalysatoren auf $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nach Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei 900 °C im Vergleich zu berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	berechnet für 900 °C Retentat*	Anteil / Gew.-% nach 900 °C Retentat aus XRD
100Fe	Fe_2O_3	+3		100
	Fe_3O_4	+3/+2	Fe_3O_4	0
86Fe14Cr	Fe_2O_3	+3		100
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	0
	FeO	+2		0
88Fe10Cr2Cu	Fe_2O_3	+3		100
	$\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$	+3/+2		0
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	0
	Cu	0	Cu	0

*: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2.

Die Tatsache, dass die Katalysatoren unter diesen Bedingungen vollständig inaktiv vorliegen und dies mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf den direkten Kontakt zum Membranmaterial zurückzuführen ist, führt zu dem Schluss, dass der direkte Kontakt keine geeignete Geometrie für die untersuchten $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Katalysator-Systeme darstellt.

Betrachtet man den Übergang vom Katalysator zur Membran in Abbildung 4.39 nach den Auslagerungen, so sieht man für beide Systeme eine Übergangszone von etwa 1 μm Dicke. Dies spricht für eine Reaktion von Membranmaterial und Katalysator und ebenfalls gegen eine Geometrie mit direktem Kontakt.

Das Membranmaterial weist vor und nach der Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei beiden Membran-Katalysator-Systemen eine homogene Zusammensetzung mit wenigen kleinen Poren auf. Im Gegensatz zu den analogen Systemen nach Auslagerung in

Synthesegas-Atmosphäre sind jedoch keine dunkleren Korngrenzen sichtbar. Die EDX-Analyse zeigt jedoch für beide Systeme, dass Eisen mehrere Mikrometer tief in das Membranmaterial eindringt. Auch dieser Befund spricht gegen einen direkten Kontakt von eisenbasierten Katalysatoren und $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$.

Zusammenfassend lässt sich für die Kompatibilitätsuntersuchungen von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ mit den drei eisenbasierten Katalysatoren sagen, dass für den zukünftigen Einsatz von Membran-Katalysator-Systemen bei 900 °C eine Geometrie ohne direkten Kontakt von Membran und Katalysator zu bevorzugen ist. Die erzielten Ergebnisse veranschaulichen, dass sich beide Materialien bei direktem Kontakt gegenseitig beeinflussen und bei ausreichend großem Kontakt an der Grenzfläche auch miteinander reagieren. Es wurde gezeigt, dass eine Migration von Eisen in das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ stattfindet. Des Weiteren ist zu vermuten, dass der direkte Kontakt zum Membranmaterial zu einer Oxidation der Katalysatoren führt, die vor Allem in der Retentat-Atmosphäre zu einer unerwünschten Deaktivierung führt.

$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$

Die Abbildung 4.40 zeigt exemplarisch fotografische Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit dem Katalysator 86Fe14Cr vor und nach Auslagerungen in Synthesegas- und Retentat-Atmosphäre bei 600 °C und 900 °C.

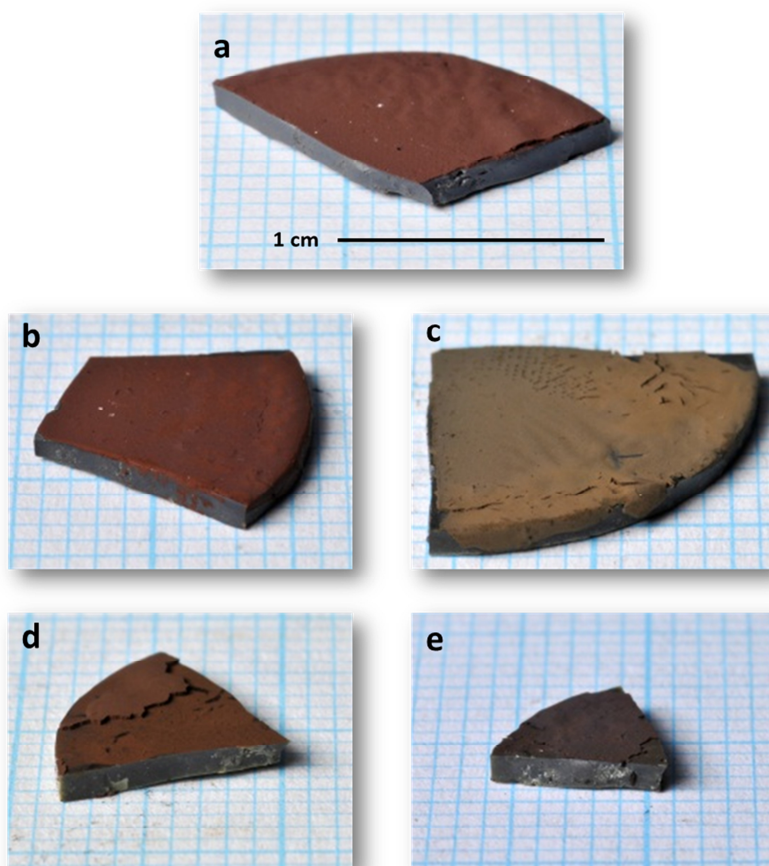


Abbildung 4.40: Fotos von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ und 86Fe14Cr auf Millimeterpapier; (a) vor Auslagerung; (b) Auslagerung in Synthesegas bei 600 °C; (c) Auslagerung in Synthesegas bei 900 °C; (d) Auslagerung in Retentat bei 600 °C, (e) Auslagerung in Retentat bei 900 °C.

Auch hier sind, wie bei den fotografischen Aufnahmen der $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Systeme, die Farbunterschiede des Katalysators vor und nach den verschiedenen Auslagerungen auf die unterschiedlichen Oxidationszustände des Eisens zurückzuführen.

Synthesegas-Atmosphäre bei 600 °C

Das System $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -100Fe wurde aufgrund einer massiven, nicht näher lokalisierbaren Kohlenstoffbildung während der Auslagerung mechanisch zerstört und konnte daher nicht untersucht werden. Die Bildung des elementaren Kohlenstoffs ist auf die Anwesenheit von CO in der Gasatmosphäre zurückzuführen. Die genaue Ursache konnte bislang jedoch nicht hinreichend geklärt werden. Die Abbildung 4.41 zeigt REM-Aufnahmen der Systeme $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -86Fe14Cr und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -88Fe10Cr2Cu vor und nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 600 °C.

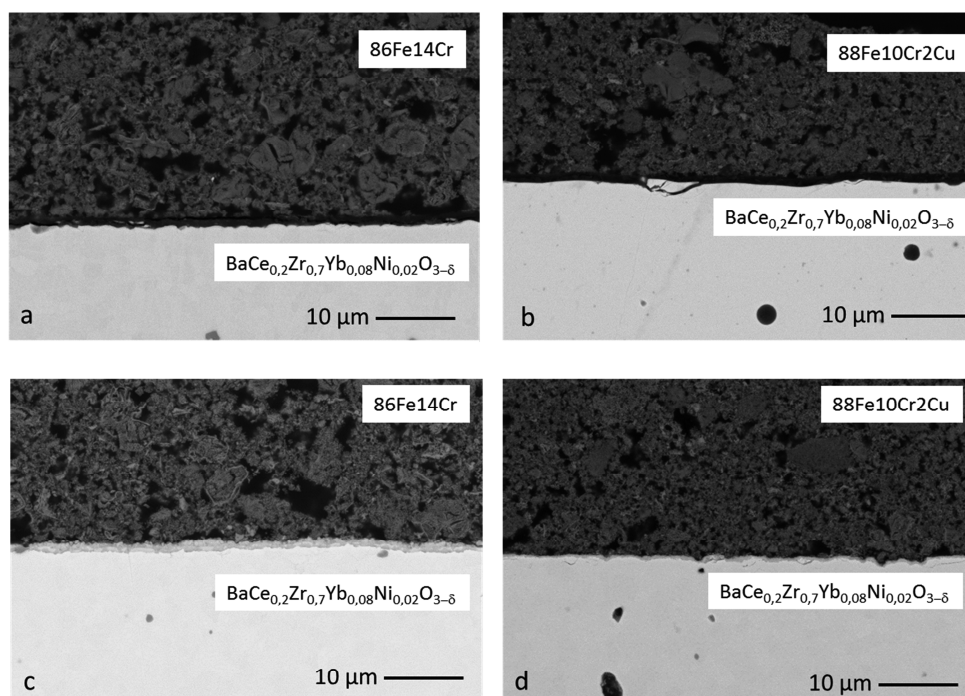


Abbildung 4.41: REM-Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit 86Fe14Cr (a+c) und 88Fe10Cr2Cu (b+d) als Katalysatoren vor (oben) und nach (unten) Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 600 °C.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass durch die Auslagerung keine großen mikrostrukturellen Veränderungen auftreten. Nach den Auslagerungen liegen die Katalysatoren also wie gewünscht in Form einer porösen Schicht mit hoher spezifischer Oberfläche vor. Die XRD-Analysen (Tabelle 4.18) zeigen jedoch für 86Fe14Cr die Anwesenheit von reinem, katalytisch

inaktiven Fe_2O_3 und für 88Fe10Cr2Cu eine Mischung aus 92 % Fe_2O_3 und 8 % kubischem $\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{3,2}$.

Tabelle 4.18: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen der eisenbasierten Katalysatoren auf $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 600 °C im Vergleich zu berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	berechnet für 600 °C Synthesegas *	Anteil / Gew.-% nach 600 °C Synthesegas aus XRD
86Fe14Cr	Fe_2O_3	+3		100
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	0
88Fe10Cr2Cu	Fe_2O_3	+3		92
	$\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{3,2}$	+3		8
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	0
	Cu	0	Cu	0

*: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2.

Der kupferhaltige Katalysator liegt wie schon in vorherigen Studien etwas weniger oxidiert vor als das 86Fe14Cr. Der Grund ist vermutlich, wie bei der Auslagerung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Systemen, eine teilweise Stabilisierung gegenüber Oxidation durch die Anwesenheit von Cu. Beide Katalysatoren sollten laut Phasendiagramm (Abbildungen 4.29) vollständig als katalytisch aktiver Spinell vorliegen. Analog zu den bisher vorgestellten Ergebnissen der Kompatibilitätsuntersuchungen besteht ebenfalls die Möglichkeit einer Oxidation der katalytisch aktiven Fe-(II)-Spezies durch den Ausbau von Sauerstoff aus dem $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$. Die benötigte Sauerstoffmenge aus dem Oxid für eine vollständige Oxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 liegt bei einem mit dem $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ vergleichbaren Massenverhältnis von Membranmaterial zu Katalysator (4,3:1) bei 6,3 %. Für die hier gezeigten Proben beträgt das Verhältnis von Membranmaterial zu Katalysator 21:1, wodurch sich der prozentuale Sauerstoffanteil aus dem Oxid auf 1,1 % verringert.

Betrachtet man den Übergang vom Katalysator zur Membran, so ist bei beiden Katalysatoren eine Übergangszone erkennbar, die für eine Reaktion zwischen den beiden Materialien spricht. Beim Katalysator 86Fe14Cr ist diese Zone deutlich breiter als beim 88Fe10Cr2Cu. Es ist möglich, dass dies auf den tendenziell höheren Oxidationszustand des Eisens im 86Fe14Cr gegenüber 88Fe10Cr2Cu zurückzuführen ist. Das Bestreben des perowskitischen Membranmaterials, Eisen in das Kristallgitter einzubauen, ist im Fall von Fe^{3+} wahrscheinlich

größer als für das katalytisch aktive Fe^{2+} , da Eisen im Perowskit ebenfalls bevorzugt als Fe^{3+} vorliegt.

Das Membranmaterial zeigt im Vergleich zum Ausgangszustand nach der Auslagerung keine mikrostrukturellen Veränderungen, wie etwa durch einen massiven Ausbau von Sauerstoff. Einzelne EDX-Analysen haben ergeben, dass Eisen mindestens $4\text{ }\mu\text{m}$ (System mit $86\text{Fe}14\text{Cr}$) bzw. $3\text{ }\mu\text{m}$ (System mit $88\text{Fe}10\text{Cr}2\text{Cu}$) tief in das Membranmaterial hineindiffundiert. Da jeweils nur einzelne Messpunkte vorliegen, kann an dieser Stelle keine allgemein gültige Aussage getroffen werden.

Zusammenfassend lässt sich für den Einsatz von Systemen aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit den Katalysatoren $86\text{Fe}14\text{Cr}$ und $88\text{Fe}10\text{Cr}2\text{Cu}$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ in Synthesegas sagen, dass beide Systeme nicht die idealen Voraussetzungen für einen direkten Kontakt der Materialien zueinander aufweisen. Analog zu den Untersuchungen an Systemen mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ sieht man auch bei Verwendung von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ als Membranmaterial, dass dieses durch einen Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter den Katalysator teilweise zu oxidieren scheint. An der Grenzfläche vom Katalysator zum Membranmaterial ist ebenfalls eine Übergangszone sichtbar, die für eine Reaktion der Materialien spricht. Außerdem findet offensichtlich eine Diffusion von Eisen in das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ statt.

Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C

Die Abbildung 4.42 zeigt REM-Aufnahmen von Systemen aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit 100Fe, 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind insgesamt sehr ähnlich zu denen der analogen Kompatibilitätsuntersuchungen mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Systemen in Synthesegas bei 900 °C.

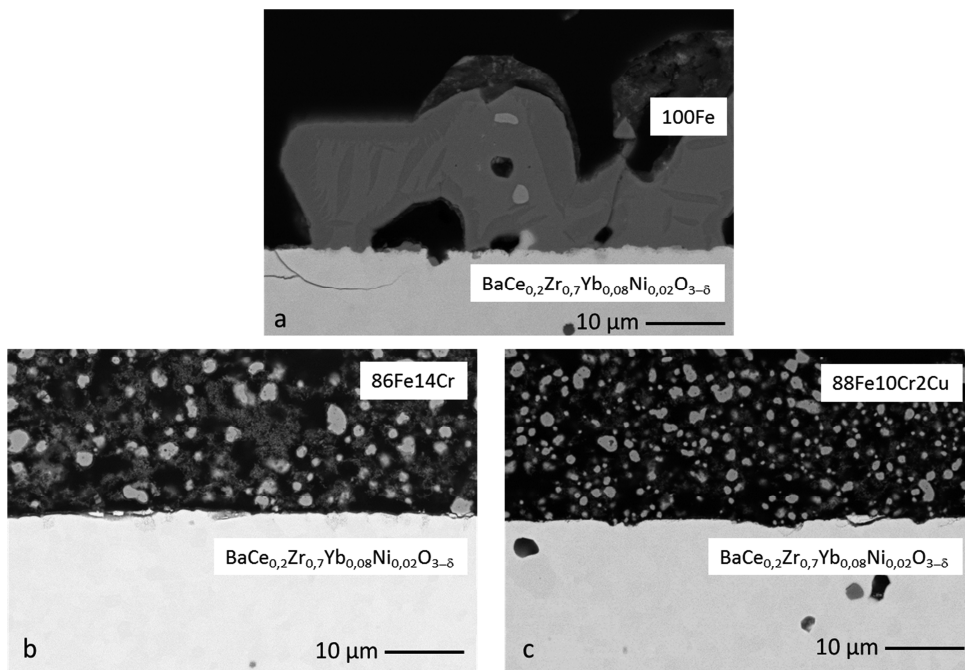


Abbildung 4.42: REM-Aufnahmen von Membran-Katalysator-Systemen aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit (a) 100Fe, (b) 86Fe14Cr, (c) 88Fe10Cr2Cu als Katalysatoren nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C.

Die REM-Aufnahmen zeigen für das System mit dem Referenzkatalysator 100Fe analog zum System mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ eine versinterte, dichte Katalystorschicht, die laut XRD mit 17 Gew.-% Fe_2O_3 , 62 Gew.-% Fe_3O_4 und 21 Gew.-% FeO auch eine ähnliche Phasenverteilung aufweist (Tabelle 4.19). Hier liegt der Katalysator zu einem größeren Teil als aktives Fe^{2+} vor, verglichen mit 29 Gew.-% Fe_2O_3 und nur 8 Gew.-% FeO beim System $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -100Fe. Die chromhaltigen Katalysatoren besitzen mit den räumlich voneinander getrennten, teilweise versinterten Agglomeraten und im Fall des 86Fe14Cr den oxidischen Hüllen eine sehr

ähnliche Morphologie wie die $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -analogen Systeme. Gemäß XRD treten in beiden Systemen auch Carbide auf. Im Gegensatz zu den $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -analogen Systemen liegen die Katalysatoren in diesem Fall aber wie beabsichtigt vollständig als katalytisch aktive Spinelle vor und nicht aus einer Mischung von Spinell und katalytisch inaktivem Fe_2O_3 . Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass das $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ im Gegensatz zum $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ weniger Sauerstoff aus dem Kristallgitter ausbaut und es so in diesem Fall nicht bzw. zu einer geringeren Oxidation der Katalysatoren kommt.

Tabelle 4.19: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen der eisenbasierten Katalysatoren auf $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C im Vergleich zu berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	Anteil / Gew.% aus XRD		
			berechnet für 900 °C Synthesegas ^{*1}	nach Thermozyklisierung	nach 900 °C Synthesegas
100Fe	Fe_2O_3	+3		0	17
	Fe_3O_4	+3/+2	Fe_3O_4	82	62
	FeO	+2		14	21
	Fe	0		5	0
86Fe14Cr	Fe_2O_3	+3		0	0
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	100	56
	FeO	+2	FeO	0	0
	Fe_3C			0	40
	Fe_5C_2			0	4
88Fe10Cr2Cu	Fe_2O_3	+3		4	0
	$\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$	+3/+2		21 [*]	0
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	39 [*]	40
	FeO	+2	FeO	1	0
	Fe	0		34	0
	Cu	0	Cu	0	0
	Fe_3C			0	49
	Fe_5C_2			0	11

^{*1}: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2. ^{*2}: Der Fehler beträgt mehr als > 5 %. Die Summe der beiden Phasen $\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$ und Fe_3O_4 liegt aber sicher bei 60 Gew.-%.

Bei Betrachtung der Übergänge von den Katalysatoren zum Membranmaterial lässt sich nur beim System mit dem Referenzkatalysator 100Fe eine sehr dünne Reaktionszone vermuten. Auch dieser Befund entspricht den Ergebnissen bei der analogen $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Auslagerung. Die Abwesenheit einer Übergangszone bei den beiden chromhaltigen Katalysatoren ist sehr wahrscheinlich wieder auf den geringeren Kontakt zwischen Katalysator und Membran zurückzuführen, welcher durch die Bildung der versinterten Agglomerate bedingt ist. Die

Tatsache, dass sich bei der Auslagerung in der gleichen Atmosphäre bei 600 °C eine Reaktionszone ausbildet und bei 900 °C nicht, untermauert diese Vermutung.

Das Membranmaterial zeigt in allen drei Fällen eine dichte, homogene Mikrostruktur, die der des Ausgangszustandes entspricht. Im Gegensatz zu den $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -analogen Systemen ist in keiner der REM-Aufnahmen ein Materialkontrast zwischen Korngrenzen und dem Inneren der Körner zu sehen. Dies spricht für weniger Interaktion zwischen $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ und den Katalysatoren als im Fall des $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Einzelne EDX-Analysen zeigen für den Referenzkatalysator 100Fe (min. 10 μm) und das 86Fe14Cr (min. 3 μm) die Anwesenheit von Eisen im Membranmaterial. Für den Katalysator 88Fe10Cr2Cu wurde in einer Tiefe von etwa 8 μm kein Eisen detektiert. Es liegt aber jeweils nur ein Messpunkt vor, weshalb keine allgemeingültige Aussage getroffen werden kann. Zusammen mit den bisher geschilderten Ergebnissen zur Eindringtiefe von Eisen zeigt sich ein Trend, dass der Katalysator 88Fe10Cr2Cu tendenziell weniger tief in das Membranmaterial eindringt als die beiden anderen Katalysatoren. Diese Stabilisierung gegenüber der Migration von Eisen könnte auch darauf zurückzuführen sein, dass der Katalysator 88Fe10Cr2Cu wie anhand der Ergebnisse gezeigt, gegenüber dem 86Fe14Cr insgesamt bevorzugt als aktiver Spinell vorliegt.

Zusammenfassend lässt sich für die Kompatibilität von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit den eisenbasierten Katalysatoren in Synthesegas-Atmosphäre sagen, dass diese Systeme insgesamt eine deutlich geringere gegenseitige Beeinflussung von Membran- und Katalysator aufweisen als vergleichbare Untersuchungen an $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Systemen. Das beste Ergebnis zeigt das System $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -84Fe10Cr4Cu bei 900 °C. Die Entwicklung des $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ stellt gegenüber $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ also nicht nur eine Verbesserung der thermochemischen Stabilität dar (Abschnitt 4.1), sondern auch einen signifikanten Fortschritt in Richtung kompatibler Membran-Katalysator-Systeme. Die chromhaltigen Katalysatoren liegen vollständig als katalytisch aktiver Spinell vor, im Fall von 88Fe10Cr2Cu bildet sich zudem keine Übergangszone zwischen Membranmaterial und Katalysator und es migriert entsprechend der XRD-Ergebnisse kein Eisen in das Membranmaterial hinein.

Retentat-Atmosphäre bei 600 °C

Die Abbildung 4.43 zeigt REM-Aufnahmen des Systems $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -88Fe10Cr2Cu vor und nach Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei 600 °C. Das System mit dem Referenzkatalysator 100Fe wurde wie bei der Auslagerung in Synthesegas bei 600 °C auch durch eine massive Kohlenstoffbildung zerstört. Das System mit 86Fe14Cr als Katalysator konnte mittels XRD untersucht werden. Die Präparation eines Querschliffes für REM-Aufnahmen und EDX-Analysen war jedoch nicht möglich, da der Katalysator nach der Auslagerung überwiegend als loses Pulver auf dem Membranmaterial auflag (siehe auch Abbildung 4.40 d). Dies spricht gegen eine Versinterung des Katalysators und entspricht der Mikrostruktur des Katalysators 88Fe10Cr2Cu nach der Auslagerung in Abbildung 4.43.

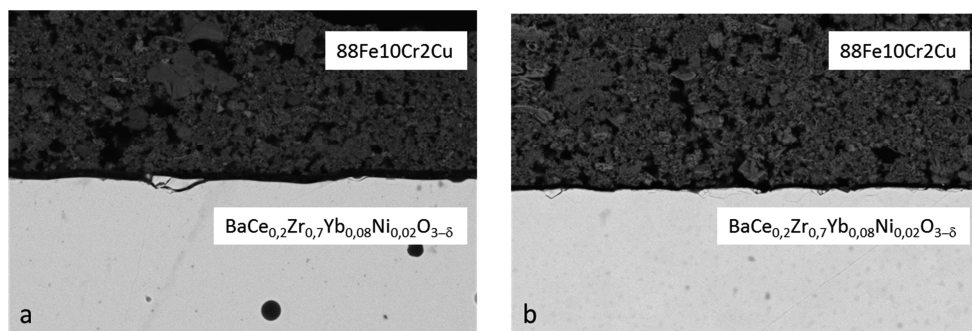


Abbildung 4.43: REM-Aufnahme von einem Membran-Katalysator-System von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit 88Fe10Cr2Cu als Katalysator vor (a) und nach (b) Auslagerung in **Retentat**-Atmosphäre bei 600 °C.

Die Mikrostruktur des Katalysators 88Fe10Cr2Cu zeigt nach der Auslagerung keine großen Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand. Er weist also wie gewünscht eine poröse Mikrostruktur auf. Laut XRD liegt er zu 40 Gew.-% als katalytisch aktiver Spinell und zu 60 Gew.-% als kubisches, katalytisch nicht aktives $\text{Fe}_{2,1}\text{O}_{3,2}$ vor (Tabelle 4.20).

Tabelle 4.20: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen der eisenbasierten Katalysatoren auf $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei 600 °C im Vergleich zu den berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	berechnet für 600 °C Retentat*	Anteil / Gew.-% nach 600 °C Retentat aus XRD
86Fe14Cr	Fe_2O_3	+3		100
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0
88Fe10Cr2Cu	Fe_2O_3	+3		60 (nur $\text{Fe}_{21}\text{O}_{32}$)
	Fe_3O_4	+3/+2	$\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$	40
	Cu	0	Cu	0

*: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2.

Nach der theoretischen Betrachtung der thermodynamischen Stabilität sollte er vollständig als katalytischer Spinell vorliegen. Dies führt zu der Vermutung, dass auch in diesem Fall der Ausbau von Sauerstoff aus dem $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ zu einer teilweisen Oxidation des Katalysators geführt hat. Ein weiteres Indiz dafür sind Ergebnisse der Quantifizierung für den Katalysator 86Fe14Cr, der demnach vollständig als katalytisch inaktives Fe_2O_3 statt wie erwartet als aktiver Spinell vorliegt. Es zeigt sich abermals, dass der Katalysator 88Fe10Cr2Cu offensichtlich stabiler gegenüber Oxidation ist als das 86Fe14Cr.

An der Stelle des Überganges vom Katalysator zum Membranmaterial ist nach der Auslagerung keine Reaktionszone erkennbar. Das Membranmaterial weist ebenfalls keine mikrostrukturellen Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand auf. Die EDX-Analyse des Membranmaterials zeigt etwa 1 µm unterhalb des Überganges die Anwesenheit von Eisen, in etwa 7 µm Tiefe jedoch nicht mehr. Es ist aber davon auszugehen, dass mit zunehmender Versuchsdauer die Migration von Eisen fortschreiten würde.

Zusammenfassend lässt sich für die Kompatibilität von 88Fe10Cr2Cu und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ in der Retentat-Atmosphäre bei 600 °C sagen, dass bei längeren Kontaktzeiten lediglich die fortschreitende Migration von Eisen in das Membranmaterial möglicherweise ein Problem für den Einsatz mit direktem Kontakt darstellt. Ob dies die Funktionalität des Systems negativ beeinflusst ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären. Die Materialien zeigen an der Übergangszone trotz großer Kontaktfläche keine Reaktion und der Katalysator liegt zu 40 Gew.-% als katalytisch aktiver Spinell vor.

Retentat-Atmosphäre bei 900 °C

In Abbildung 4.44 sind REM-Aufnahmen des Systems $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -86Fe10Cr2Cu vor und nach Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei 900 °C zu sehen. Das entsprechende System mit dem Referenzkatalysator 100Fe wurde nach den XRD-Untersuchungen aufgrund seiner bereits hinreichend belegten schlechten Eignung nicht weiter bearbeitet. Das System mit dem Katalysator 86Fe14Cr konnte wie nach der Auslagerung bei 600 °C in Retentat-Atmosphäre nicht als Querschliff präpariert werden, da auch in diesem Fall der Katalysator als Pulver auf dem Membranmaterial auflag (Abbildung 4.40 e).

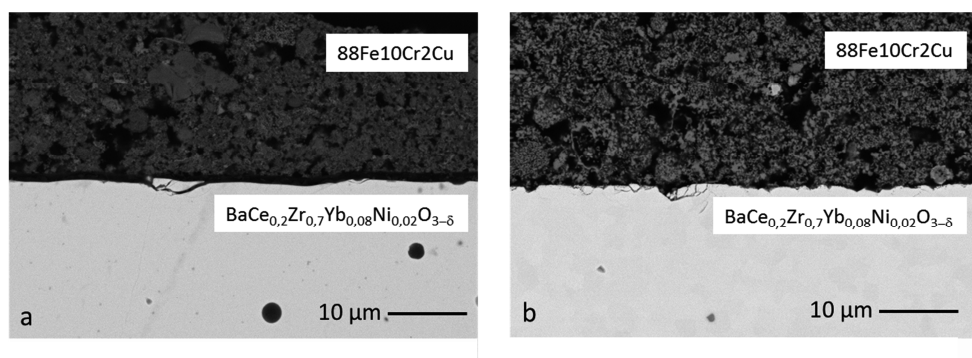


Abbildung 4.44: REM-Aufnahmen von einem Membran-Katalysator-System aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit 88Fe10Cr2Cu als Katalysator vor (a) und nach (b) Auslagerung in **Retentat**-Atmosphäre bei 900 °C.

Der Katalysator 88Fe10Cr2Cu zeigt nach der Auslagerung im Vergleich zum Ausgangszustand eine leichte Versinterung, insgesamt aber wie beabsichtigt noch eine sehr poröse Mikrostruktur. Laut XRD-Analyse enthält er zu 76 Gew.-% den katalytisch aktiven Spinell und lediglich zu 24 Gew.-% nicht aktive Fe-(III)-Spezies (Tabelle 4.21). Gemäß der theoretischen Berechnung der thermodynamischen Stabilität wurde eine katalytisch aktive Spinellphase erwartet, was auch in diesem Fall für eine Oxidation des Katalysators durch den Sauerstoffausbau aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ spricht.

Tabelle 4.21: Mittels Rietveldverfeinerung quantifizierte Phasenzusammensetzungen der eisenbasierten Katalysatoren auf $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach Auslagerung in Retentat-Atmosphäre bei 900 °C im Vergleich zu den berechneten Phasenstabilitäten.

Katalysator	Phase	Oxidationsstufe des Metalls	berechnet für 900 °C Retentat*	Anteil / Gew.-% nach 900 °C Retentat aus XRD
100Fe	Fe_2O_3	+3	Fe_3O_4	5
	$\text{Fe}_{21}\text{O}_{32}$	+3		93
	Fe_3O_4	+3/+2		0
	C	--		2
86Fe14Cr	Fe_2O_3	+3	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	0
	$\text{Fe}_{21}\text{O}_{32}$	+3		57 (2)
	Fe_3O_4	+3/+2		43 (2)
88Fe10Cr2Cu	Fe_2O_3	+3	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ Cu	18
	$\text{Fe}_{21}\text{O}_{32}$	+3/+2		6
	Fe_3O_4	+3/+2		76
	Cu	0		0

*: Berechnung mittels FactSage, siehe Abschnitt 4.2.

Der Referenzkatalysator 100Fe und das 86Fe14Cr zeigen laut XRD auch die Anwesenheit von aktivem Spinell und Fe_2O_3 . Im Vergleich dazu liegen alle drei Katalysatoren entsprechender $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Systeme nach analoger Auslagerung vollständig als nicht aktives Fe_2O_3 vor. Dies untermauert die Vermutung aus der Diskussion der Ergebnisse zu der Auslagerung bei 600 °C in der Retentat-Atmosphäre, dass der Sauerstoffausbau aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ deutlich geringer ist als aus $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Dieses stellt somit eine deutliche Verbesserung für die Kombination mit eisenbasierten CO-Shift-Katalysatoren dar, da es offensichtlich eine weniger stark oxidierende Wirkung auf diese ausübt.

An der Übergangszone vom 86Fe10Cr4Cr zum $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ist im Gegensatz zum entsprechenden System mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ keine Reaktionszone erkennbar. Eine EDX-Analyse im Membranmaterial zeigt allerdings, dass wie schon Im Fall der Auslagerung bei 600 °C in der Retentat-Atmosphäre das Eisen mindestens 3 µm tief in das Membranmaterial eindringt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der Katalysator 88Fe10Cr2Cu in Kombination mit dem Membranmaterial $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ von den untersuchten Systemen auch in der Retentat-Atmosphäre bei 900 °C am besten eignet. Ein Einsatz mit dauerhaftem direktem Kontakt der Materialien ist aufgrund der Eisen-Migration in das Membranmaterial zweifelhaft. Es ist zu vermuten, dass $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ deutlich weniger Sauerstoff

ausbaut als $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$, da die Katalysatoren der $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -Systeme nach allen Auslagerungen weniger oxidiert vorliegen als die der entsprechenden $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ -Systeme.

Schlussfolgerungen

Die Kompatibilitätsuntersuchungen von Systemen mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ und $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ als Membranmaterialien und den Katalysatoren 100Fe, 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu demonstrieren, dass $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ neben einer sehr guten thermochemischen Stabilität auch insgesamt eine bessere Kompatibilität mit eisenbasierten CO-Shift-Katalysatoren aufweist als $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ weist bei direktem Kontakt eine höhere Affinität auf, Reaktionen mit den eisenbasierten Katalysatoren einzugehen. Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren auch, dass $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ sowohl unter den stärker reduzierenden Bedingungen am Reaktoreingang als auch am Reaktorausgang anscheinend tendenziell mehr Sauerstoff aus dem Kristallgitter ausbaut als $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$. Dies führt dazu, dass die Katalysatoren je nach Versuchsbedingungen teilweise oder vollständig oxidiert werden und dadurch deaktiviert vorliegen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Referenzkatalysator 100Fe sich wie erwartet nicht für den Einsatz in einem CO-Shift-Membranreaktor eignet. Im Vergleich zu den chromhaltigen Katalysatoren ist er weder stabil gegenüber Versinterung noch gegenüber Oxidation. Mit den beiden chromstabilisierten Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu wurden einander ähnliche Ergebnisse erzielt. Das 88Fe10Cr2Cu ist, vermutlich aufgrund des Cu-Gehaltes, besser gegenüber Oxidation stabilisiert und reagiert dadurch weniger mit dem Membranmaterial, was verglichen mit 86Fe14Cr zu einer geringeren Diffusion von Eisenkationen führt.

Obwohl also mit diesem Katalysator bereits deutliche Verbesserungen gegenüber den anderen Systemen erzielt wurden, ist der dauerhafte, direkte Kontakt mit dem Membranmaterial als nicht unproblematisch anzusehen. Das System $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -88Fe10Cr2Cu zeigt über den Untersuchungszeitraum von 72 h die besten Ergebnisse und sollte auf jeden Fall für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen werden. Möglicherweise kann ein Einsatz des Katalysators 88Fe10Cr2Cu als Granulatschüttung mit wenig Kontakt zum Membranmaterial in Betracht gezogen werden.

Dies würde allerdings den Ort der H_2 -Entstehung weiter von der H_2 -Trennmembran entfernen und die Effektivität eines solchen Systems wäre zunächst zu prüfen.

Ein zusätzlicher Ansatzpunkt ist die weitere Optimierung des Membranmaterials bezüglich einer Reduzierung des Sauerstoffausbaus. Dadurch könnte die Kompatibilität mit dem vorgestellten Katalysator $88Fe10Cr2Cu$, welcher in isolierter Form hervorragende Eigenschaften aufweist (Abschnitt 4.2), weiter verbessert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von geeigneten Materialien für die Herstellung von Membran-Katalysator-Systemen zum späteren Einsatz in einem katalytischen CO-Shift-Membranreaktor. Dieser ermöglicht die Integration des technologischen Konzeptes des Pre-Combustion-Capture zur CO₂-Abtrennung in ein IGCC-Kraftwerk. Verschiedene Studien haben ergeben, dass die CO₂-Abtrennung mit Hilfe eines katalytischen CO-Shift-Membranreaktors gegenüber anderen Techniken zur CO₂-Abtrennung sowohl aus verfahrenstechnischen als auch aus wirtschaftlichen Aspekten vorteilhaft ist.

Die geplante Anwendung stellt sowohl an die Membranmaterialien als auch an die CO-Shift-Katalysatoren sehr hohe Anforderungen. So müssen die Materialien eine sehr gute thermochemische und mikrostrukturelle Stabilität besitzen, insbesondere in CO₂- und wasserdampfreichen Gasatmosphären. Die verwendeten Membranmaterialien müssen neben einer guten Stabilität auch einen hohen H₂-Fluss durch die Membran, sowie eine möglichst große Selektivität von H₂ bezüglich anderer anwesender Gase, wie z. B. CO₂, aufweisen. Stabile CO-Shift-Katalysatoren müssen insbesondere bei einem Betrieb des Membranreaktors bei hohen Temperaturen eine gute katalytische Aktivität und Selektivität gegenüber der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. Methan, besitzen.

Bei der Auswahl potenziell geeigneter Membranmaterialien wurden zunächst mikroporöse SiO₂-Membranen für den Betrieb des Membranreaktors bei Temperaturen von 200 °C bis 400 °C und mischleitende Materialien für einen Einsatzbereich von 600 °C bis 900 °C betrachtet. Im Hinblick auf die geplante Anwendung mit einem Wasserdampfgehalt von 51 Vol.-% in der Synthesegas-Atmosphäre am Reaktoreingang ist der Einsatz von mikroporösen SiO₂-Membranen nach dem derzeitigen Stand der Technik aufgrund ihrer schlechten hydrothermalen Stabilität nicht sinnvoll. Auch erschienen verschiedene, in der Literatur beschriebene Bestrebungen zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität für den geplanten Einsatz nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden mikroporöse SiO₂-Membranen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Der Fokus bezüglich geeigneter Membranmaterialien lag deshalb auf der Verwendung von mischleitenden Membranmaterialien.

Nach einer Auswahl potenziell geeigneter Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren wurden diese zunächst synthetisiert bzw. beschafft und bezüglich verschiedener relevanter physikalisch-chemischer Eigenschaften charakterisiert. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien und die für deren Herstellung verwendeten Synthese-Methoden.

Tabelle 5.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren.

Membranmaterial	Herstellung	Probenkörper
$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	kommerziell erworben	Pulver, dichte Formkörper
$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Reaktionssintern	Pulver, dichte Formkörper
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Reaktionssintern	Pulver, dichte Formkörper
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	Reaktionssintern	Pulver, dichte Formkörper
CO-Shift-Katalysator		
100Fe	kommerziell erworben	Granulat
86Fe14Cr	Pechini-Synthese	Granulat
88Fe10Cr2Cu	Pechini-Synthese	Granulat
kommerziell erworben	kommerziell erworben	Granulat

Stabilitätsuntersuchungen an Membranmaterialien

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der thermochemischen und mikrostrukturellen Stabilität von Membranmaterialien in den Gasatmosphären, wie sie am Reaktoreingang (Synthesegas) und am Reaktorausgang (Retentat) eines CO-Shift-Membranreaktors im Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C vorherrschen. Die Zusammensetzung der Gasatmosphären sollte möglichst realistisch in Bezug auf einen späteren Membranreaktor sein und wurde in Zusammenarbeit mit dem IEK-2 und dem IEK-3 auf der Grundlage verschiedener Prozessstudien zur Simulation eines IGCC-Kraftwerkes festgelegt. Die Materialien wurden vor und nach den Auslagerungen mittels XRD auf ihre Phasenstabilität hin untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 5.2:

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse zu den Stabilitätsuntersuchungen von mischleitenden Membranmaterialien.

	$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$
Synthesegas-Atmosphäre				
600 °C	-	-	+	+
700 °C	-	-	+	+
800 °C	-	-	+	+
900 °C	+	(+)	+	+
Retentat-Atmosphäre				
600 °C	-	-	+	+
700 °C	-	-	+	+
800 °C	-	-	+	+
900 °C	+	(+)	+	+

Zeichenerklärung: +: geeignet, (+): bedingt geeignet, -: ungeeignet.

Die Stabilitätsuntersuchungen zeigen sehr vielversprechende aber auch unterschiedliche Ergebnisse für die beiden untersuchten Membranmaterialien. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ ist sowohl in der Synthesegas-Atmosphäre als auch in der Retentat-Atmosphäre ab einer Temperatur von 900 °C thermochemisch sehr stabil und somit für diesen Bereich ein vielversprechendes Membranmaterial. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Bildung von Carbonaten sehr stark begünstigt, was langfristig zu einer Zersetzung des Materials führt. In weiteren Untersuchungen muss geklärt werden, inwieweit die Instabilität unterhalb der Anwendungstemperaturen zu Problemen bei der Handhabung, wie zum Beispiel dem Anfahren des Membranreaktors, führen. Die mikrostrukturelle Stabilität von gesinterten Probekörpern zeigt für alle untersuchten Gasatmosphären und Temperaturen sehr vielversprechende Ergebnisse.

Das substituierte Bariumzirkonat $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ wird in der Literatur als guter Kompromiss zwischen elektrischer Gesamtleitfähigkeit und chemischer Stabilität in CO_2 -haltigen Atmosphären beschrieben [BAR08] und wurde aufgrund dessen im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die erzielten Ergebnisse demonstrieren, dass der Einsatz als Membranmaterial in einem CO-Shift-Membranreaktor im Hinblick auf die thermochemische Stabilität im Bereich von 600 °C bis 800 °C sehr fraglich ist. Für den Einsatz bei Temperaturen ab 900 °C ist zu klären, inwieweit die Bildung geringer Mengen BaCO_3 und CeO_2 einen negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Dazu sind Langzeituntersuchungen unter den hier

verwendeten Bedingungen von großem Interesse. Es besteht auch Klärungsbedarf, inwieweit die Instabilitäten unterhalb der minimalen Anwendungstemperatur zu Problemen bei der späteren Handhabung führen.

Auf Grundlage der Ergebnisse zu $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ wurde ein Material mit höherem Zirkoniumanteil und zugleich geringerem Ceranteil hergestellt. Im $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ wurde außerdem das Yttrium vollständig durch Ytterbium ersetzt, um die wahrscheinlich schlechtere elektronische Leitfähigkeit, bedingt durch den verminderten Ceranteil, auszugleichen. Durch diese Änderung der Zusammensetzung konnte im gesamten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C eine sehr gute thermochemische Stabilität gegenüber beiden relevanten Gasatmosphären in einem IGCC-Kraftwerk erzielt werden.

Die Herstellung dichter, phasenstabiler Probenkörper aus $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ war jedoch aufgrund der Sinterbedingungen schwierig. Bedingt durch die lange Sinterzeit von 30 h bei einer Temperatur von 1700 °C ist sehr wahrscheinlich Barium abdampft, was wiederum zu einem Ausbau von CeO_2 aus dem perowskitischen Kristallgitter geführt hat. Durch die Zugabe geringer Mengen Nickel als Sinteradditiv ($\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$) konnten die Materialeigenschaften bezüglich des Sinterverhaltens noch deutlich weiter verbessert werden, ohne die thermochemische Stabilität zu beeinträchtigen. Darüber hinaus wirkt sich die Anwesenheit von Nickel auch positiv auf die Gesamtleitfähigkeit des Materials aus.

Aktivitäts- und Stabilitätsuntersuchungen an CO-Shift-Katalysatoren

Anhand einer Referenzmessung ohne Katalysator wurde zunächst demonstriert, dass der Einsatz eines Katalysators bei der CO-Shift-Reaktion auch bei hohen Temperaturen zu einer beträchtlichen Steigerung des CO-Umsatzes führt. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden, dass der Einsatz von CO-Shift-Katalysatoren auch bei einem Betrieb des CO-Shift-Membranreaktors bei hohen Temperaturen bis mindestens 900 °C sinnvoll ist.

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und der thermochemischen Stabilität haben gezeigt, dass der Referenzkatalysator 100Fe wie erwartet nicht für die geplante Anwendung geeignet ist. Aufgrund einer massiven Abnahme der spezifischen Oberfläche, die auf einer Versinterung des Materials beruht, findet eine irreversible Deaktivierung statt. Der Mo_2C -Katalysator zeigt mit einem maximalen CO-Umsatz von weniger als 60 % die schlechteste

Aktivität der vier untersuchten Katalysatoren. Dies war nach der theoretischen Betrachtung der thermodynamischen Stabilität auch erwartet worden, da unter den Versuchsbedingungen größtenteils katalytisch inaktives MoO_3 vorliegt.

Für die chromhaltigen Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu wurden wie erwartet die vielversprechendsten Ergebnisse erzielt. Beide Katalysatoren weisen eine ähnlich gute maximale katalytische Aktivität von bis zu 90 % des vollständigen CO-Umsatzes auf. Das 86Fe14Cr zeigt im Vergleich zu 88Fe10Cr2Cu bis hin zu den Zyklen bei hohen Temperaturen etwas besser reproduzierbare Ergebnisse. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass 88Fe10Cr2Cu während der Thermozyklisierung teilweise reduziert wird, während 86Fe14Cr laut XRD noch vollständig in seiner aktiven Spinellphase vorliegt. Die Ergebnisse zur Messung der spezifischen Oberfläche zeigen für 86Fe14Cr eine etwas geringere Versinterung als für 88Fe10Cr2Cu, was aufgrund des etwas geringeren Chromgehaltes zu erwarten war. Beide Katalysatoren können aber für die geplante Anwendung bis 900 °C als sehr gut geeignet angesehen werden.

Kompatibilitätsuntersuchungen

Für den späteren Einsatz eines Membran-Katalysator-Systems mit direktem Kontakt von Membran und Katalysator muss vorab geklärt werden, ob die verwendeten Materialien miteinander reagieren oder sich gegenseitig nachteilig beeinflussen. Daher lag ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung der Kompatibilität von stabilen Membranmaterialien und Katalysatoren unter kraftwerksnahen Bedingungen. Als mischleitende Membranmaterialien wurden $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ und das substituierte Bariumzirkonat $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ausgewählt, da diese auf Grundlage der Stabilitätsuntersuchungen die beste Eignung für die geplante Anwendung zeigen. Aufgrund der geringen Stabilität bei niedrigeren Temperaturen wurden Systeme mit $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ nur bei 900 °C untersucht, während Systeme mit $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ bei 600 °C und 900 °C getestet wurden. Als CO-Shift-Katalysatoren wurden der Referenzkatalysator 100Fe sowie 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu verwendet.

Die Kompatibilitätsuntersuchungen haben ergeben, dass $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ neben einer sehr guten thermochemischen Stabilität auch insgesamt eine bessere Kompatibilität

mit eisenbasierten CO-Shift-Katalysatoren aufweist als $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$. Das $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ weist bei direktem Kontakt zu den eisenbasierten Katalysatoren eine höhere Affinität auf, Reaktionen mit diesen einzugehen. Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren auch, dass $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ sowohl unter den Bedingungen am Reaktoreingang als auch am Reaktorausgang anscheinend mehr Sauerstoff aus dem Kristallgitter ausbaut als $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$. Dies führt dazu, dass die Katalysatoren je nach Versuchsbedingungen teilweise oder sogar vollständig oxidiert werden und dadurch nicht in ihrer katalytisch aktiven Form vorliegen.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass der Referenzkatalysator 100Fe sich wie erwartet nicht für den Einsatz in einem CO-Shift-Membranreaktor eignet. Im Vergleich zu den chromhaltigen Katalysatoren ist er weder stabil gegenüber Versinterung noch gegenüber Oxidation. Mit den beiden chromstabilisierten Katalysatoren 86Fe14Cr und 88Fe10Cr2Cu wurden einander ähnliche Ergebnisse erzielt. Das 88Fe10Cr2Cu ist im Vergleich zu 86Fe14Cr, wahrscheinlich aufgrund des Cu-Gehaltes, etwas besser gegenüber Oxidation stabilisiert und reagiert dadurch weniger mit dem Membranmaterial, was dazu führt, dass die Eisenkationen tendenziell weniger tief in dieses eindringen.

Obwohl also mit diesem Katalysator bereits deutliche Verbesserungen gegenüber den anderen Systemen erzielt wurden, ist der dauerhafte, direkte Kontakt mit dem Membranmaterial als nicht unproblematisch anzusehen. Das System $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -88Fe10Cr2Cu zeigt über den Untersuchungszeitraum von 72 h die besten Ergebnisse und sollte auf jeden Fall für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen werden. Möglicherweise kann ein Einsatz des Katalysators 88Fe10Cr2Cu als Granulat-schüttung mit wenig Kontakt zum Membranmaterial in Betracht gezogen werden.

Ein zusätzlicher Ansatzpunkt wäre die weitere Optimierung des Membranmaterials bezüglich einer Reduzierung des Sauerstoffausbaus. Dadurch könnte die Kompatibilität mit dem Katalysator 88Fe10Cr2Cu, welcher in isolierter Form hervorragende Eigenschaften aufweist, weiter verbessert werden.

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vielversprechende Membranmaterialien und CO-Shift-Katalysatoren für den Einsatz in einem Membran-Katalysator-System identifiziert und hergestellt. Somit wurde eine materialwissenschaftliche Grundlage für die Herstellung von Membran-Katalysator-Systemen für den späteren Einsatz in einem katalytischen CO-Shift-Membranreaktor geschaffen. Als nächster Schritt sind Tests an einem Membranreaktor im Labormaßstab (Abbildung 2.6) in Vorbereitung. Von besonders großem Interesse ist dabei die Untersuchung des verfahrenstechnischen Vorteils, der durch die kontinuierliche Abtrennung von H_2 bezüglich des CO-Umsatzes erzielt werden kann. Bisher wurden keine hinreichenden Untersuchungen durchgeführt, um beurteilen zu können, ob die exergetischen Verluste, die durch das Abkühlen nach der Vergasung und das erneute Aufheizen vor der Verbrennung durch einen Betrieb des Membranreaktors im thermodynamisch günstigen Temperaturbereich (190 °C bis 360 °C) ausgeglichen werden können.

Die Untersuchung der thermochemischen und mikrostrukturellen Stabilität in Gasatmosphären mit Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS), Alkaliverbindungen, Blausäure (HCN) und Ammoniak (NH_3) ist ebenfalls von großem Interesse, da beim späteren Einsatz im Membranreaktor mit deren Anwesenheit zu rechnen ist. Dies ist Gegenstand der Dissertation von E. Forster (IEK-2), die in enger Zusammenarbeit mit dieser Arbeit für 2015 an der RWTH-Aachen geplant ist. Darauf aufbauend sind Langzeituntersuchungen stabiler Materialien geplant.

6 Literaturverzeichnis

- [ATK01] Atkins PW. Physikalische Chemie, 3. Auflage. Wiley-VCH 2001.
- [BAB05] Babilo P, Haile SM. Enhanced sintering of Yttrium doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. *Journal of the American Ceramic Society* 2005; **88** (9): 2362 – 2368.
- [BAB07] Babilo P, Uda T, Haile SM. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. *Journal of Materials Research* 2007; **22** (5): 1322 – 1330.
- [BAL02] Bale CW, Chartrand P, Degterov SA, Eriksson G, Hack K, Ben Mahfoud R, Melancon J, Pelton AD, Petersen S. FactSage thermochemical software and databases. *CALPHAD* 2002; **26**: 189 – 228.
- [BAR07] Barker T, Bernstein L, Bosch P, Canziani O, Chen Z, Christ R *et al.* An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2007: Synthesis Report*, 2007.
- [BAR08] Barison S, Battagliarin M, Cavallin T, Doubova L, Fabrizio M, Mortalò C, Boldrini S, Malavasi L, Gerbasi R. High conductivity and chemical stability of $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors prepared by a sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry* 2008; **18**: 5120 – 5128.
- [BAT08] Battersby S, Smart S, Ladewig B, Liu S, Duke MC, Rudolph V, Diniz da Costa JC. Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor. *Separation and Purification Technology* 2009; **66**: 299 – 305.
- [BOD10] Boden TA, Marland G, Andres RJ. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions. *Report, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.*, doi 10.3334/CDIAC/00001_V2010.
- [BON02] Bonnet F, Ropital F, Lecour P, Espinat D, Huiban Y, Gengembre L, Berthier Y, Marcus P. Study of the oxide/carbide transition on iron surfaces during catalytic coke formation. *Surface and Interface Analysis* 2002; **34**: 418 – 422.
- [BRU38] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938; **60**: 309 – 319.
- [CAM04] Campaniello J, Engelen CWR, Haije WG, Pex PPAC, Vente JF. *Chem. Commun.* 2004; **7**: 834 – 835.

- [CAS07] ELCOGAS. IGCC Puertollano - A clean coal gasification power plant. ELCOGAS, 2000.
- [COL03] Collot AG. Prospects for hydrogen from coal. *IEA clean coal centre reference CCC/78 London* 2003; 76.
- [COO11] Grover Coors W. Co-Ionic Conduction in Protonic Ceramics of the Solid Solution, $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{y-x}\text{Y}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Part I: Fabrication and Microstructure. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, Prof. Costas Sikalidis (Ed.), 2011: 479 – 500.
- [COS09] Costa R, Grünbaum N, Berger L, Dessemond L, Thorel A. On the use of NiO as sintering additive for $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$. *Solid State Ionics* 2009; **180**: 891 – 895.
- [CZY10] Czaperek M, Zapp P, Bouwmeester HJM, Modigell M, Ebert K, Voigt I, Meulenberg WA, Singheiser L, Stöver D. Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEMBRAIN. *J. Membr. Sci.* 2010; **359**: 149 – 159.
- [DUK06] Duke MC, Diniz da Costa JC, Do DD, Gray PG, Lu GQ. Hydrothermally Robust Molecular Sieve Silica for Wet Gas Separation. *Advanced Functional Materials* 2006; **16**: 1215 – 1220.
- [DUN07] Dunker R. Brennertechnik mit neuem Freiheitsgrad - Feuerung für Dampferzeuger im CO_2 -freien Kraftwerk. *BWK* 2007; **59**: 51 – 54.
- [EDE02] Ederer HJ, Fritsch T, Henrich E, Mas CE. Kinetics of Water-Gas-Shift-Reaction Using MoS_2 Catalyst Dotted with Co. *Wissenschaftliche Berichte Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt* 2002; Reportnummer FZKA 6761.
- [ESC09] Escolástico S, Vert VB, Serra JM. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton-Electronic Conducting Materials Based on the System $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$. *Chem. Mater.* 2009; **21**: 3079 – 3089.
- [ESC12] Escolástico S, Ivanova ME, Solis C, Roitsch S, Meulenberg WA, Serra JM. Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically-stable proton-conducting oxides based on the system $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$. *RSC Adv* 2012; **2**: 4932 – 4943.
- [ESC13] Escolástico S, Seeger J, Roitsch S, Ivanova M, Meulenberg WA, Serra JM. Enhanced H_2 Separation through Mixed Proton-Electron Conducting Membranes Based on $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$. *ChemSusChem* 2013; **6** (8): 1523 – 1532.

- [FOR15] Forster E. Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen und Katalysatoren für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren. *Dissertation RWTH-Aachen* 2015 (Stand 06.2014: in Vorbereitung).
- [FOT95] Fotou GP, Lin YS, Pratsinis SE. Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes. *Journal of Materials Science* 1995; **30**: 2803 – 2808.
- [FRA10] Fraunhofer IKTS. Betriebsanleitung für den Gaspermeationsmessplatz GPM 5, *Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme* 2010.
- [FRA12] Franz S. Energetische und ökonomische Analyse der Kohlenstoffdioxid-rückhaltung in Kohlevergasungskraftwerken mittels Polymer- und Keramikmembranen. *Dissertation Ruhr-Universität Bochum* 2012.
- [GAL94] Gallaher GR, Liu PKT. Characterization of ceramic membranes – I. Thermal and hydrothermal stabilities of commercial 40 Å membranes. *Journal of Membrane Science* 1994; **92**: 29 – 44.
- [GAV89] Gavalas GR, Megiris CE, Nam SW. Deposition of H₂-permselective SiO₂ films. *Chemical Engineering Science* 1989; **44** (9): 1829 – 1835.
- [GEL92] Gellings PJ, Bouwmeester HJM. Ion and mixed conducting oxides as catalysts. *Catalysis Today* 1992; **12**: 1 – 105.
- [GRO06] von Grotthuß CJT. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. *Ann. Chim.* 1806; **58**: 54-73.
- [HAU10] Hauler F. Herstellung und Charakterisierung von keramik-und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken. *Dissertation Ruhr-Universität Bochum* 2010.
- [HIG08] Higman C, van der Burgt M. Gasification. *Elsevier* 2008.
- [HOL07] Wiberg N, Wiberg E, Holleman AF. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage. *de Gruyter* 2007: 2002 – 2005.
- [HOW47] Howatt GN, Breckenridge RG, Brownlow JM. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *Journal of the American Ceramic Society* 1947; **30** (8): 237 – 242.
- [HYU99] Hyun Ryu K, Haile SM. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. *Solid State Ionics* 1999; **125**: 355 – 367.

- [IVA12] Ivanova ME, Seeger J, Serra JM, Solis C, Meulenberg WA, Fischer W, Roitsch S, Buchkremer HP. Influence of the $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ Phase on the Properties and Integrity of $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-5}$ -Based Membranes. *Chemistry and Materials Research* 2012; **2** (1): 56 – 81.
- [IWA84] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, Maeda N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics* 1984; **3/4**: 359.
- [JEN07] Jensen SH, Larsen PH, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; **32**: 3253 – 3257.
- [KAK99] Kakihana M, Yoshimura M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999; **72**: 1427 – 1443.
- [KLO78] Klockmann F, Ramdohr P, Strunz H (Hrsg.). Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage. *Enke, Stuttgart* 1978: 515 – 516.
- [KOS13] Kost C, Mayer JN, Thomsen J, Hartmann N, Senkpiel C, Philipps S, Nold S, Lude S, Schlegel T. Stromgestehungskosten erneuerbare Energien. *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Studie* 2013.
- [KRE03] Kreuer KD. Proton-Conducting Oxides. *Annu Rev Mater Res* 2003; **33**: 333 – 359.
- [KRE96] Kreuer KD. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem. Mater.* 1996; **8**: 610 – 641.
- [KRÖ56] Kröger FA, Vink HJ. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Phys.* 1956; **3**: 307 – 435.
- [LAK04] Lako P. Coal-fired power technologies - Coal-fired power options on the brink of climate policies. *ECN Projekt „Clean coal technologies“* 2004; Reportnummer ECN-C-04-076.
- [LAD03] Ladebeck JR, Wagner JP. Catalyst development for water-gas shift. *Handbook of Fuel Cells -Fundamentals, Technology and Applications* 2003; **3** (2): 190 – 201.
- [LEB95] Lebeda R, Mendyk E, Gierak A, Tertykh VA. Hydrothermal modification of silica gels (xerogels) 2. Effect of the duration of treatment on their porous structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1995; **105**: 191 – 197.

- [LI09] Li J, Yoon H, Oh TK, Wachsman ED. High temperature $\text{SrCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting membrane reactor for H_2 production using the water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; **92**: 234 – 239.
- [LU07] Lu GQ, Diniz da Costa JC, Duke M, Giessler S, Socolow R, Williams RH, Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007; **314**: 589 – 603.
- [MAG12] Magrasó A, Polfus JM, Frontera C, Canales-Vázquez J, Kalland LE, Hervoches CH, Erdal S, Hancke R, Islam MS, Norby T, Haugsrud R. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects. *J. Mater. Chem.* 2012; **22**: 1762 – 1764.
- [MAL05] Malzbender J, Wessel E, Steinbrech RW. Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2005; **176** (29-30): 2201 – 2203.
- [MEL07] Melin T, Rautenbach R. Membranprozesse – Triebkräfte und Transportwiderstände, in: Membranverfahren. *Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York* 2007: 1 – 17.
- [MEN13] Menzler NH, Malzbender J, Schoderböck P, Kauert R, Buchkremer HP. Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* 2014; **14** (1): 96 – 106.
- [MEU10] Meulenberg WA, Ivanova ME, van Gestel T, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Serra JM. State of the Art of Ceramic Membranes for Hydrogen Separation. *Proceedings WHEC* 2010.
- [MEU11] Meulenberg WA, Ivanova ME, Roitsch S, Serra JM. Proton conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H_2) processing. In: Basile A, Pereira Nunes S, editors. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, Woodhead Publishing; 2011: 541 – 567.
- [MIC82] Michalske TA, Freiman SW. A molecular interpretation of stress-corrosion in silica. *Nature* 1982; **295**: 511 – 512.
- [MÜL13] Müller M. Integration of hot gas cleaning at temperatures above the ash melting point in IGCC. *Fuel* 2013; **108**: 37 – 41.
- [NEV11] Neville A. Top Plant: Irsching 4 Combined Cycle Power Plant, Irsching, Bavaria, Germany. *Power* 2011; **155**: 40 – 41.

- [NEW80] Newsome DS. The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1980; **21** (2): 275 – 318.
- [PAT00] Patt J, Moon DJ, Phillips C, Thompson L. Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift. *Catalysis Letters* 2000; **65**: 193 – 195.
- [PEC67] Pechini MP. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent No. 3.330.697, 1967.
- [PEN08] Pennline H, Luebke D, Jones K, Myers C, Morsi B, Heintz Y, Ilconich JB. Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. *Fuel Processing Technology* 2008; **89** (9): 897 – 907.
- [PHA06] Phair JW, Badwal SPS. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics* 2006; **12**: 103 – 115.
- [RET86] Rethwisch DG, Dumesic JA. Adsorptive and catalytic properties of supported metal oxides: III. Water-gas shift over supported iron and zinc oxides. *Journal of Catalysis* 1986; **101** (1): 35 – 42.
- [RHO02] Rhodes C, Peter Williams B, King F, Hutchings GJ. Promotion of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ high temperature water gas shift catalyst. *Catalysis Communications* 2002; **3**: 381 – 384.
- [RHO03] Rhodes C, Hutchings GJ. Studies of the role of the copper promoter in the iron oxide/chromia high temperature water gas shift catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003; **5**: 2719 – 2723.
- [RIC09] Ricote S, Bonanos N, Caboche G. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* 2009; **180**: 990 – 997.
- [RIC11] Ricote S, Bonanos N, Wang HJ, Haugsrud R. Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{(0.1-\xi)}\text{Ni}_{\xi(3-\delta)}$. *Solid State Ionics* 2011; **185**: 11 – 17.
- [RIC11b] Ricote S, Bonanos N, Manerbino A, Coors WG. Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; **37**: 7954 – 7961.
- [ROB13] Robinson S, Manerbino A, Coors WG, Sullivan NP. Fabrication and Performance of Tubular, Electrode-Supported $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Fuel Cells. *Fuel Cells* 2013; **13** (4): 584 – 591.

- [SCH11] Scherb T. Strukturelle Charakterisierung von Wasserstoff trennenden Gasseparationsmembranen auf Lanthanoid-Wolframat Basis. *Dissertation TU Berlin* 2011.
- [SCH12] Schafbauer W, Schulze-Küppers F, Baumann S, Meulenber WA, Menzler NH, Buchkremer HP, Stöver D. Tape Casting as a Multi Purpose Shaping Technology for Different Applications in Energy Issues. *Material Science Forum* 2012; **706-709**: 1035 – 1040.
- [SCH13] Schiebahn ST. Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren. *Dissertation RWTH-Aachen* 2013.
- [SCH94] Schmidt PF *et al.* Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. 1994, Band 444, ISBN: 3-8169-1038-6.
- [SEE13a] Seeger J. Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen. *Dissertation Ruhr-Universität Bochum* 2013.
- [SEE13b] Seeger J, Ivanova ME, Meulenber WA, Sebold D, Stöver D, Scherb T *et al.* Synthesis and Characterization on Nonsubstituted and Substituted Proton-Conducting La_{6-x}WO_{12-y}. *Inorg. Chem.* 2013; **52**: 10375 – 10386.
- [SEI07] Seibel T. Organokompatible Zinnoxid Nanopartikel: Synthese, Oberflächenmodifikation und Dispersion. *Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2007.
- [SHI02] Shirsat AN, Ali M, Kaimal KNG, Bharadwaj SR, Das D. Thermochemistry of La₂O₂CO₃ decomposition. *Thermochimica Acta* 2003; **399**: 167 – 170.
- [SHI11] Shirpour M, Merkle R, Lin CT, Maier J. Nonlinear electrical grain boundary properties in proton conducting Y–BaZrO₃ supporting the space charge depletion model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012; **14**: 730 – 740.
- [SLA95] Slade RCT, Flint SD, Singh N. Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-substituted barium zirconates. *Solid State Ionics* 1995; **82**: 135 – 141.
- [SMA12] Smart S, Vente JF, Diniz da Costa JC. High temperature H₂/CO₂ separation using cobalt oxide silica membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; **37**: 12700 – 12707.
- [SMA95] Smart L, Moore E. Einführung in die Festkörperchemie. *Vieweg Verlag Braunschweig* 1995.
- [TEL07] Telle R, Salmang H, Scholze H. Keramik. *Springer-Verlag GmbH* 2007.

- [TON10] Tong J, Clark D, Hoban M, O'Hayre R. Cost-effective solid state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium doped barium zirconium ceramics. *Solid State Ionics* 2010; **181** (11-12): 496 – 503.
- [UHL10] Uhlmann D, Smart S, Diniz da Costa JC. High temperature steam investigation of cobalt oxide silica membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology* 2010; **76**: 171 – 178.
- [VAL11] Valsamakis I, Flytzani-Stephanopoulos M. Sulfur-tolerant lanthanide oxysulfide catalysts for the high-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; **106**: 255 – 263.
- [VAN14a] Van Gestel T, Hauler F, Bram M, Meulenber WA, Buchkremer HP. Synthesis and characterization of hydrogen-selective sol-gel SiO₂ membranes supported on ceramic and stainless steel supports. *Separation and Purification Technology* 2014; **121**: 20 – 29.
- [VAN14b] van Holt D, Forster E, Ivanova ME, Meulenber WA, Müller M, Baumann S, Vaßen R. Ceramic materials for H₂ transport membranes applicable for gas separation under coal-gasification-related conditions. *Journal of the European Ceramic Society* 2014; **34**: 2381 – 2389.
- [WAG73] New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations
- [WAI11] Waindich AB. Untersuchungen zur chemischen Heißgasreinigung bei der Hochtemperaturkohlevergasung. *Dissertation RWTH Aachen* 2011.
- [WAI14] Waindlich A, Müller M. Alkali removal at 1400 °C under gasification conditions. *Fuel* 2014; **116**: 889 – 893.
- [WIL96] Williams DB, Carter B. Transmission Electron Microscopy, 1996, ISBN: 978-0-387-76500-6.
- [YAC10] Yaccato K, Carhart R, Hagemeyer A, Herrmann M, Lesik A, Strasser P, Volpe A, Turner H, Weinberg H, Grasselli RK, Brooks CJ, Pigos JM. High Throughput Discovery of Families of High Activity WGS Catalysts: Part I - History and Methodology. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 2010; **13** (4): 318 – 330.
- [ZON94] Zon GD, de Winter HMJ, Willeboer W. Kohlevergasung im Dienste der Stromerzeugung: die Demo-KV STEG. *VGB Kraftwerkstechnik* 1994; **74**: 436 – 441.

7 Anhang

7.1 Abschätzung des benötigten H_2 -Flusses durch eine mischleitende Membran (S. 24):

Leistung des Kraftwerkes: 250 MW

Wirkungsgrad $\eta = 40 \%$

Heizwert Steinkohle H_{el} : 38 MJ/kg

Membranfläche: 50.000 m^2

Tabelle 7.1: Näherungsweise Zusammensetzung der Steinkohle.

Element	Anteil / Gew.-%
C	87
H	9
O, N	4

Benötigte Energie aus der Kohle: $(250 \text{ MW}/40) \cdot 100 = 625 \text{ MW}$

Um die benötigte Energie aufzubringen wird pro Sekunde folgende Menge Steinkohle mit dem oben angegebenen Heizwert und einem Kohlenstoffgehalt von 87 Gew.-% benötigt:

$$(625 \text{ MW}/38 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot 0,87 = 14,36 \text{ kg/s}$$

Die pro Sekunde benötigte Stoffmenge an Kohlenstoff ergibt sich aus:

$$14,36 \text{ kg} / 12,001 \text{ g mol}^{-1} = 1197 \text{ mol s}^{-1}.$$

Nach $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ergibt sich ein molares Verhältnis von 1:2 für C:H.

Daraus ergibt sich eine Stoffmenge von $n_{H_2} = 1197 \text{ mol s}^{-1}$.

Das pro Sekunde abzutrennende Volumen an H_2 ergibt sich unter Annahme eines idealen Gases aus:

$$1197 \text{ mol s}^{-1} \cdot 22,4 \text{ l mol}^{-1} = 26813 \text{ l s}^{-1}$$

Mit einer Membranfläche von 50.000 m^2 erhält man einen benötigten H_2 -Fluss durch die Membran von:

$$j_{H_2} = 26813 \cdot 10^3 \text{ ml s}^{-1} / 50.000 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 0,054 \text{ ml s}^{-1} \text{ cm}^{-2} = 3,24 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

7.2 Verwendete Chemikalien und Substanzen

Eisen-(III)-oxid, Fe_2O_3	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Mo_2C	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Barium-(II)-carbonat, BaCO_3 (Reinheit 99,999 %)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Cer-(IV)-oxid, CeO_2 (Nanopulver, < 25 nm, BET)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Zirkon-(IV)-oxid, ZrO_2 ((Nanopulver, < 100 nm, BET)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Yttrium-(III)-oxid, Y_2O_3	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Ytterbium-(III)-oxid, Yb_2O_3	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Nickeloxid, NiO (Reinheit 99 %)	J. T. Baker, Phillipsburgh
Ethanol, vergällt (96 Vol-%)	Hoffmann, Düsseldorf
Mn_2O_3 (Reinheit: 99 %, -325 mesh)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Shift-Max 210 (Cu/Zn/Al-Oxid)	Süd Chemie, München
Shift-Max 240 (Cu/Zn/Al-Oxid)	Süd Chemie, München
Shift-Max 120 (Fe/Cr/Cu-Oxid)	Süd Chemie, München
V 1898 (Pt-basierter CO-Shift-Katalysator)	BASF, Ludwigshafen
V 1899 (Cu-basierter CO-Shift-Katalysator)	BASF, Ludwigshafen
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Reinheit $\geq 98 \%$) (Kofällung)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Cetyltrimethylammoniumbromid (Kofällung)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Zitronensäure ((Kofällung)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Natriumhydroxid (Kofällung)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Reinheit 99 %) (Kofällung)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Reinheit: zur Analyse) (Pechini-Synthese)	Merck, Darmstadt
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Reinheit: zur Analyse) (Pechini-Synthese)	Merck, Darmstadt
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Reinheit: zur Analyse) (Pechini-Synthese)	Merck, Darmstadt
Zitronensäure (Reinheit: zur Analyse) (Pechini-Synthese)	Merck, Darmstadt
Ethylenglycol (Reinheit: zur Analyse) (Pechini-Synthese)	Merck, Darmstadt
Terpeniol	Sigma Aldrich, Taufkirchen

7.3 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Membranmaterialien

Ergebnisse der ICP-OES-Analysen der mischleitenden Membranmaterialien

Tabelle 7.2: Ergebnisse der ICP-OES-Analysen der mischleitenden Membranmaterialien.

Verbindung		Ba	Ce	Zr	Y	Yb	Ni
$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Gew.-%	42,9	21,3	11,3	2,78	-	-
	n/n IST	1,0	0,49	0,39	0,10	-	-
	n/n SOLL	1,0	0,50	0,40	0,10	-	-
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Gew.-%	46,6	9,50	21,7	-	6,00	-
	n/n IST	1,0	0,20	0,70	-	0,10	-
	n/n SOLL	1,0	0,20	0,70	-	0,10	-
$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	Gew.-%	44,0	8,97	20,3	-	4,52	0,38
	n/n IST	1,0	0,20	0,70	-	0,08	0,02
	n/n SOLL	1,0	0,20	0,69	-	0,08	0,02
		La	W	Al			
$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	Gew.-%	63,7	15,6	0,03			
	n/n IST	5,5	1,0				
	n/n SOLL	5,4	1,0	-			

Der relative Fehler beträgt für Gehalte < 1 Gew.-% $\pm 10\%$, für Gehalte > 1 Gew.-% $\pm 3\%$.

Beispielrechnung für die Ermittlung des Stoffmengenverhältnisses aus den mittels ICP-OES erhaltenen Gew.-% anhand von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$:

1. Berechnung der Stoffmenge n in 1 g $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$:

Allgemein: $n_x = \text{Gew.}\%_x / 100 / M_x$

Ba: $n_{\text{Ba}} = 0,429 \text{ g} / 137,33 \text{ g/mol} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Tabelle 7.3: Molare Massen und Stoffmengen in 1 g Material ausgewählter Elemente der Membranmaterialien.

Element	molare Masse M in g/mol	Stoffmenge n in 1 g in 10^{-3} mol
Ba	137,3	3,12
Ce	140,1	1,52
Zr	91,22	1,23
Y	88,91	0,31

2. Normierung der Stoffmengenverhältnisse auf Ba:

Allgemein: n_x / n_{Element} mit der Stöchiometrie 1

Ba: $3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,0$

Ce: $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,49$

Zr: $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,39$

Y: $0,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,10$

Ergebnisse der Partikelgrößen-Analysen der Membranmaterialien mittels Lichtstreuung

a) $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

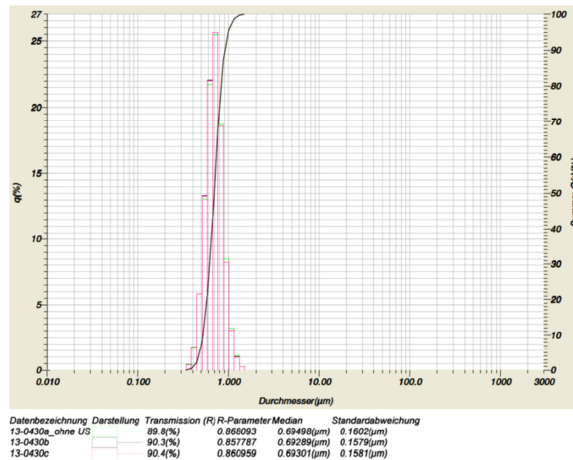


Abbildung 7.1: Messung der Partikelgrößenverteilung von $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

b) $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

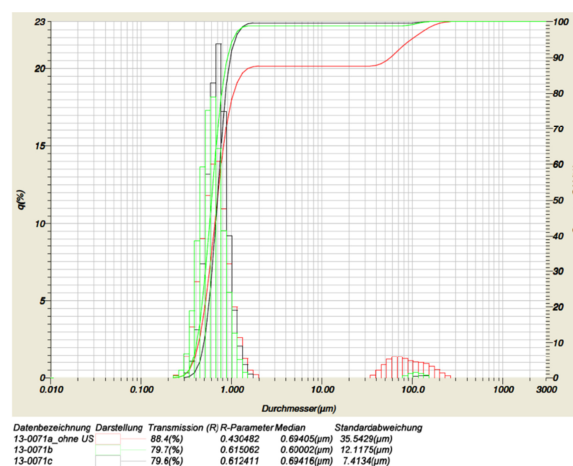
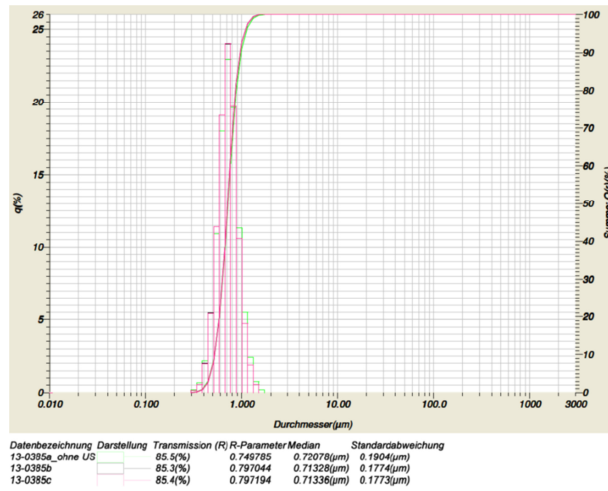
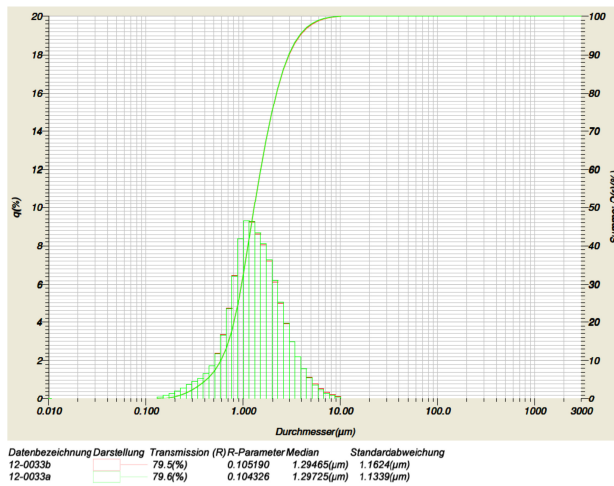


Abbildung 7.2: Messung der Partikelgrößenverteilung von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

c) $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ Abbildung 7.3: Messung der Partikelgrößenverteilung von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$.d) $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ Abbildung 7.4: Messung der Partikelgrößenverteilung von $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$.

CO-Shift-Katalysatoren

Ergebnisse der ICP-OES-Analysen der CO-Shift-Katalysatoren

Tabelle 7.4: Ergebnisse der ICP-OES-Analysen der CO-Shift-Katalysatoren.

Katalysator	Zusammensetzung		Gew.-% Fe	Gew.-% Cr	Gew.-% Cu	Gew.-% Mn
100Fe	100 % Fe ₂ O ₃	IST	68,5	-	-	0,16
		SOLL	69,9	-	-	-
86Fe14Cr	86,3 Gew.-% Fe ₂ O ₃					
	13,7 Gew.-% Cr ₂ O ₃	IST	60,3	9,15	-	-
		SOLL	60,4	9,37	-	-
88Fe10Cr2Cu	87,8 Gew.-% Fe ₂ O ₃					
	9,87 Gew.-% Cr ₂ O ₃					
	2,39 Gew.-% CuO	IST	61,6	6,5	1,6	-
		SOLL	61,4	6,75	1,91	-
			Gew.-% Mo	Gew.-% C		
Mo ₂ C		IST	nicht bestimmt	5,93		
		SOLL	94,1	5,89		

Der relative Fehler beträgt für Gehalte < 1 Gew.-% ± 10 %, für Gehalte > 1 Gew.-% ± 3 %.

Beispielrechnung für die Ermittlung der Gewichtsprozente der Metalle in den Katalysatoren am Beispiel von 86Fe14Cr:

1. Berechnung der Stoffmenge n in 1 g des Katalysators 86Fe14Cr:

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,863 \text{ g} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,863 \text{ g} / 159,7 \text{ g/mol} = 5,404 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,137 \text{ g} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,137 \text{ g} / 152,0 \text{ g/mol} = 0,9013 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2. Berechnung der Masse an Metallen in 1 g des Katalysators 86Fe14Cr:

$$M_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}} = (2 \cdot 5,404 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot 55,85 \text{ g/mol} = 0,6036 \text{ g}$$

$$M_{\text{Cr}} = n_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{Cr}} = (2 \cdot 0,9013 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot 52,00 \text{ g/mol} = 0,09374 \text{ g}$$

3. Gewichtsprozent der Metalle im Katalysator 86Fe14Cr sind demnach:

Fe: 60,4 %

Cr: 9,37 %

Tabelle 7.5: Molare Massen ausgewählter Elemente und Verbindungen der Katalysatoren.

Element / Verbindung	molare Masse M / g/mol
Fe	55,85
Cr	52,00
Cu	63,55
O	16,00
Fe ₂ O ₃	159,7
Cr ₂ O ₃	152,0
CuO	79,55
100Fe (Fe ₂ O ₃)	159,7
86Fe14Cr (86 Gew.-% Fe ₂ O ₃ + 14 Gew.-% Cr ₂ O ₃)	158,6
Mo	95,94
C	12,01
Mo ₂ C	203,9

Ergebnisse der Phasenanalyse von CO-Shift-Katalysatoren

Tabelle 7.6: Gitterparameter und röntgenographische Dichten der CO-Shift-Katalysatoren.

Verbindung	Phase	Raumgruppe	Gitter- parameter / Å	röntgenographische Dichte / g cm ⁻³
100Fe	Fe ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	a = 5,035 c = 13,75	5,27
86Fe14Cr	Fe ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	a = 5,029 c = 13,71	5,30
	Cr ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	a = 5,029 c = 13,65	5,06
	FeCr ₂ O ₄ / Fe ₂₁ O ₃₂	<i>Fd-3m</i>	a = 8,334	5,31
88Fe10Cr2Cu	Fe ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	a = 5,032 c = 13,72	5,29
	Cr ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	a = 5,032 c = 13,65	5,06
	CuCr ₂ O ₄	<i>Fd-3m</i>	a = 5,032 c = 13,65	5,30
Mo ₂ C		<i>Pbcn</i>	a = 4,736 b = 6,033 c = 5,204	9,11

Ergebnisse der Partikelgrößen-Analysen der CO-Shift-Katalysatoren mittels Lichtstreuung

a) 100Fe

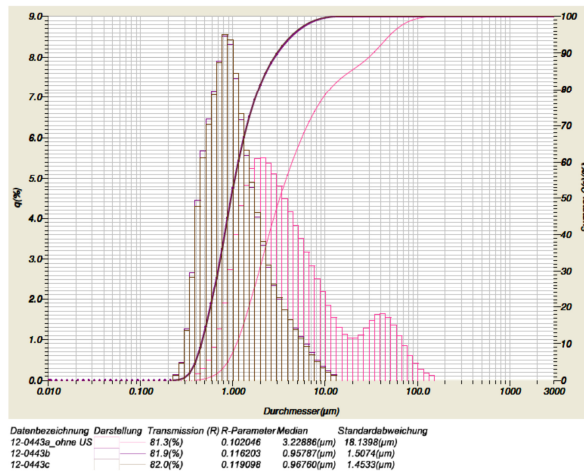


Abbildung 7.5: Messung der Partikelgrößenverteilung von 100Fe.

b) 86Fe14Cr

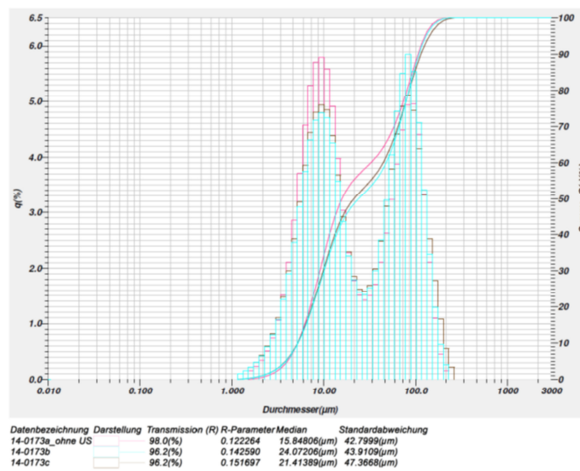


Abbildung 7.6: Messung der Partikelgrößenverteilung von 86Fe14Cr.

c) 88Fe10Cr2Cu

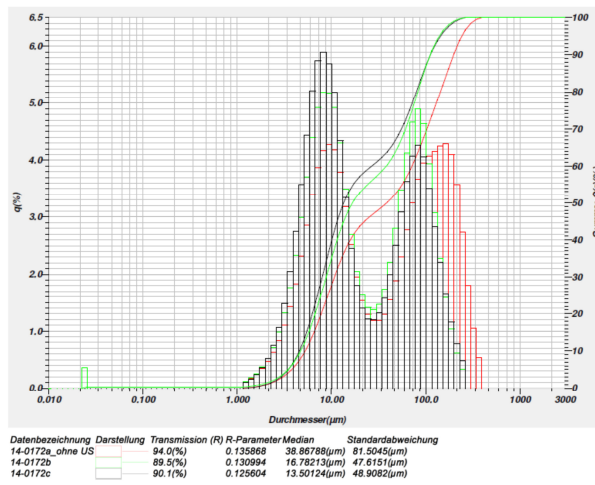
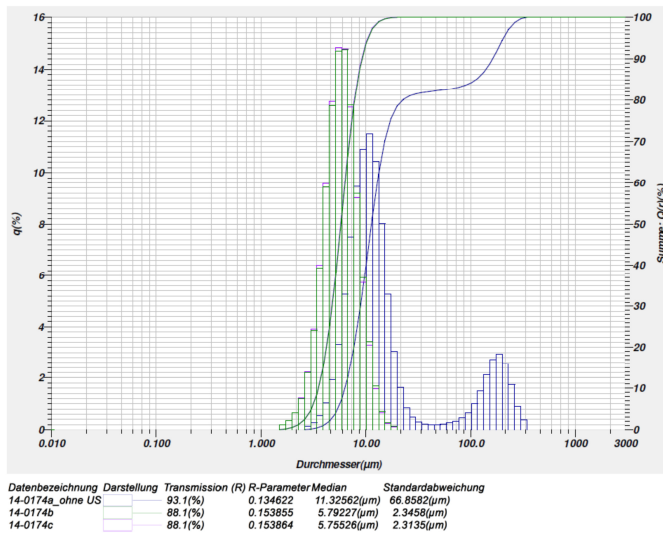


Abbildung 7.7: Messung der Partikelgrößenverteilung von 88Fe10Cr2Cu.

d) Mo₂CAbbildung 7.8: Messung der Partikelgrößenverteilung von Mo₂C.

7.4 REM-Untersuchung von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$

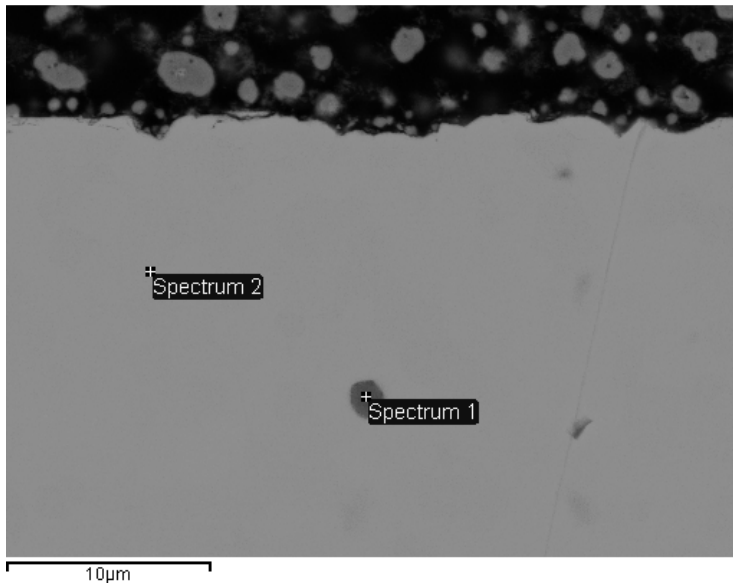


Abbildung 7.9: REM-Aufnahme mit indizierten Stellen von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$.

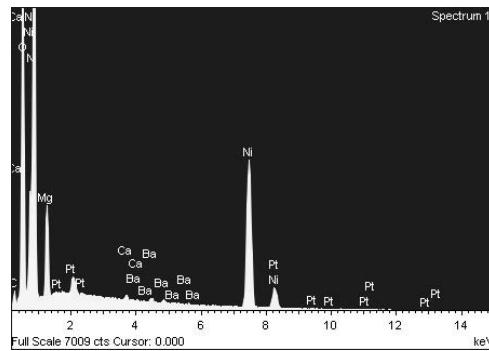


Abbildung 7.10: EDX-Spektren der indizierten Stelle 1 von $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$.

7.5 Kompatibilitätsuntersuchungen von Membranmaterialien und Katalysatoren

$\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}$ nach 900 °C im Synthesegas

a) 100Fe

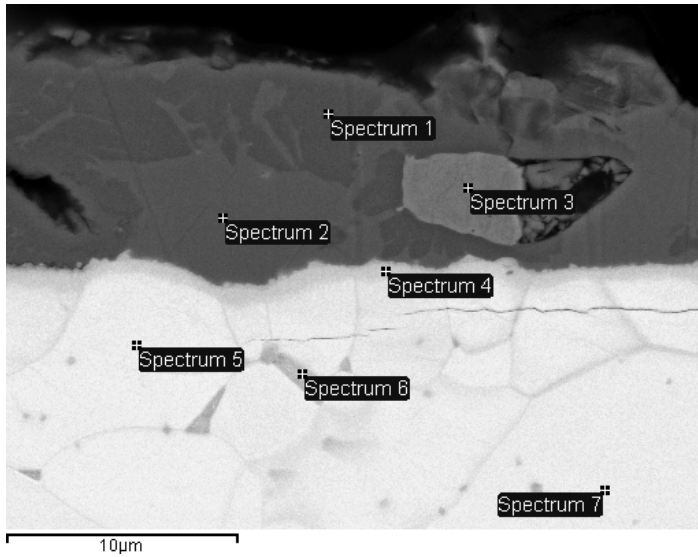
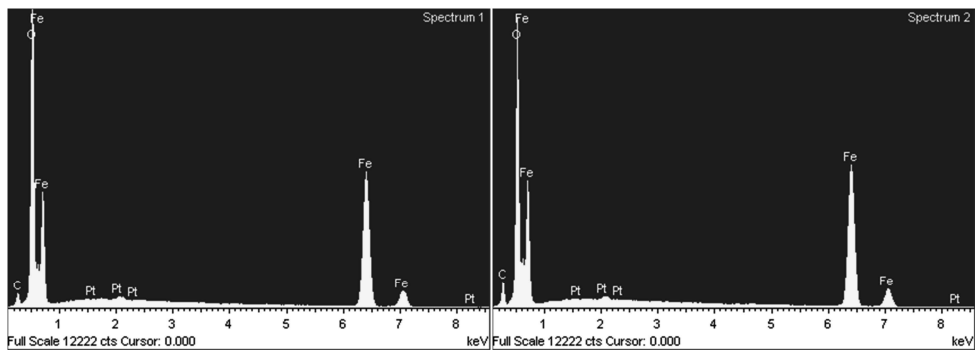


Abbildung 7.11: REM-Aufnahme mit indizierten Stellen des Systems $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}\text{-100Fe}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C.



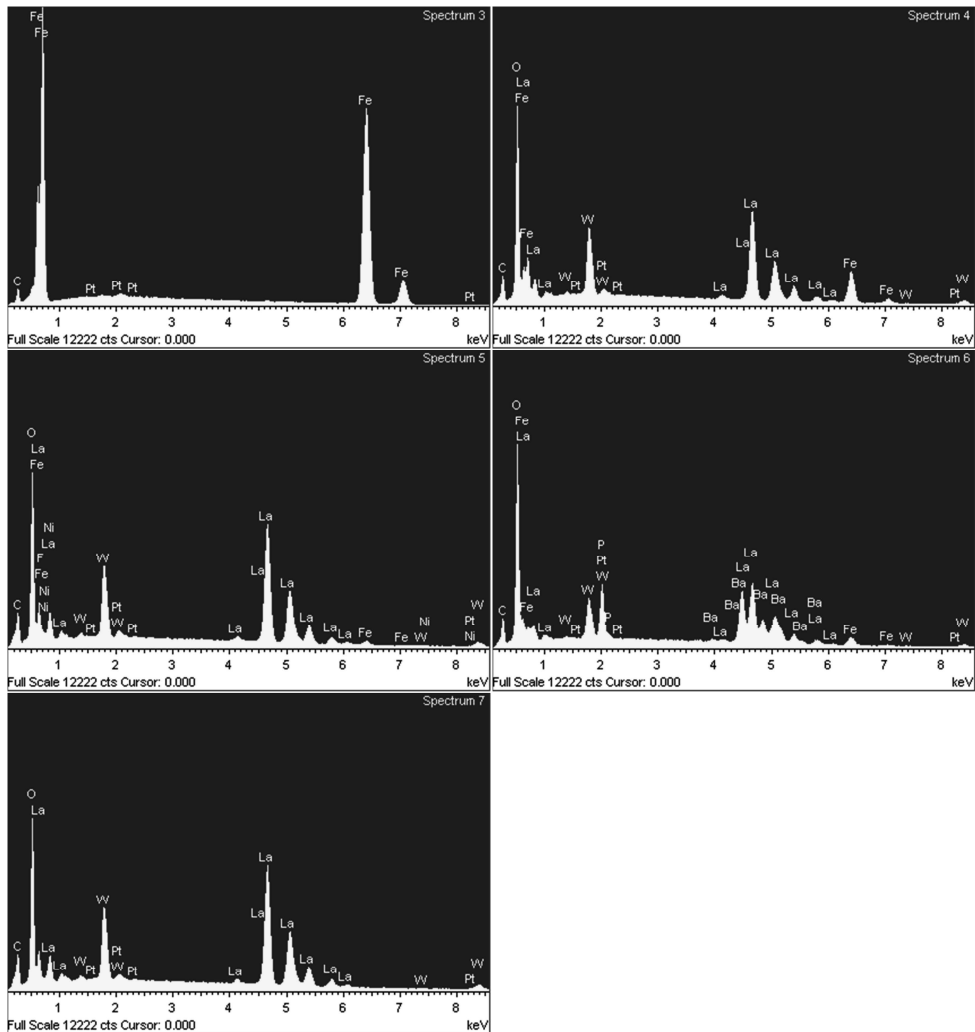


Abbildung 7.12: EDX-Spektren der indizierten Stellen des Systems $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}\text{-100Fe}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900 °C in Abbildung 7.5.

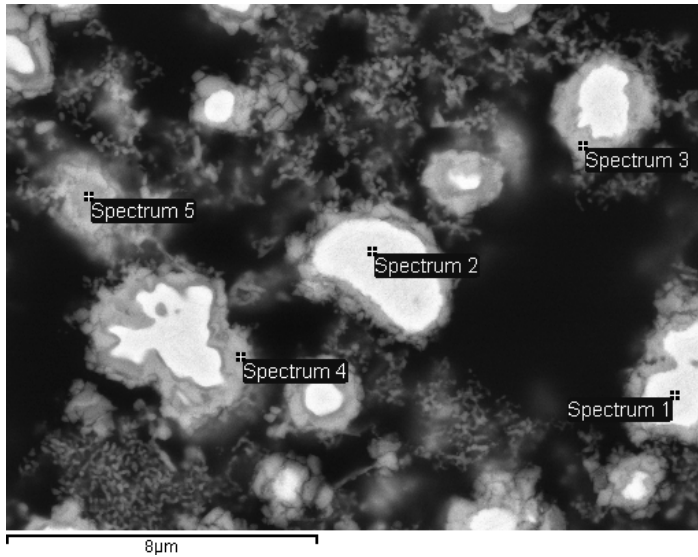
b) $86\text{Fe}14\text{Cr}$ 

Abbildung 7.13: REM-Aufnahme mit indizierten Stellen des Katalysators im System $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}\text{-}100\text{Fe}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900°C .

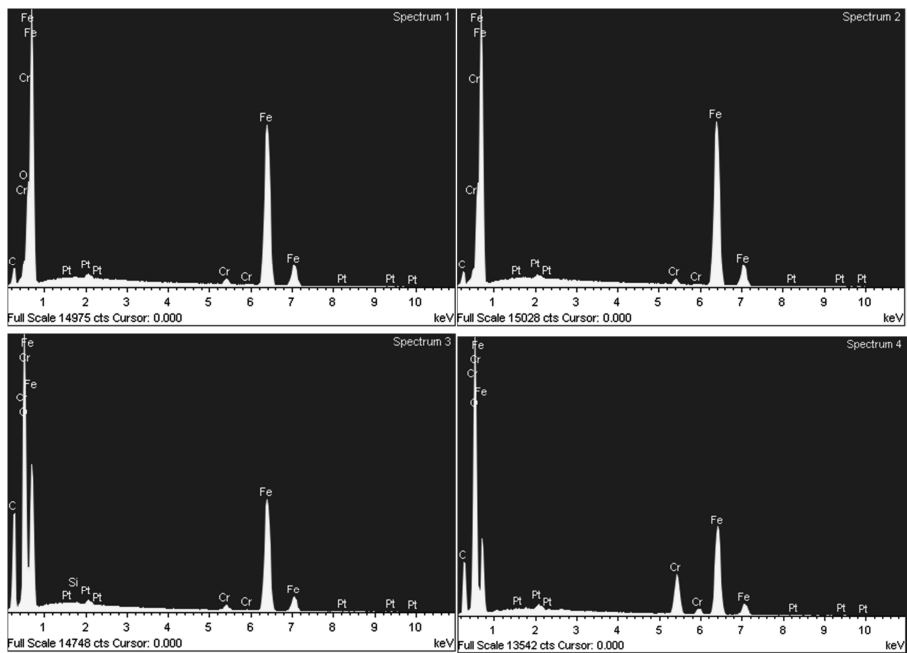


Abbildung 7.14: EDX-Spektren der indizierten Stellen des Systems $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-8}\text{-}100\text{Fe}$ nach Auslagerung in Synthesegas-Atmosphäre bei 900°C in Abbildung 7.7.

Abschätzung der aus den Membranmaterialien benötigten Sauerstoffmenge für die Oxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3

Masse der Membranmaterialien und des Katalysators:

a) $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$:

$$m_{\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}} = 0,10 \text{ g}$$

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,03 \text{ g}$$

$$m_{\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}} = 0,10 \text{ g}$$

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,03 \text{ g}$$

1. Berechnung der Stoffmenge an Sauerstoffatomen in der Membran unter Vernachlässigung der unbekannten Unterstöchiometrie δ :

a) $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$:

$$n_{\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}} = 0,10 \text{ g} / 1139,85 \text{ g mol}^{-1} = 8,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}} = 12 \cdot 8,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = \mathbf{1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

b) $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$:

$$n_{\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}} = 0,10 \text{ g} / 292,18 \text{ g mol}^{-1} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}} = 3 \cdot 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{10,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

2. Berechnung der benötigten Stoffmenge an Sauerstoffatomen zur Oxidation von 0,03 g Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 :

$$1 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ enthält } n = 1 \text{ g} / 231,55 \text{ g mol}^{-1} = 4,32 \text{ mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$1 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ enthält demnach } 17,28 \text{ mmol O und } 12,96 \text{ mmol Fe}$$

Nach der Auslagerung: 100 % Fe_2O_3 (laut XRD)

$$1 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ enthält } n = 1 \text{ g} / 159,7 \text{ g mol}^{-1} = 6,26 \text{ mmol } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

1 g Fe_2O_3 enthält 18,78 mmol O und 12,52 mmol Fe, d.h. die 12,96 mmol Fe aus der Ausgangssubstanz Fe_3O_4 finden sich nun in 1 g $\times (12,96 \text{ mmol g}^{-1} / 12,52 \text{ mmol g}^{-1}) = 1,035 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3$ wieder.

$$1,035 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ enthält } 18,78 \text{ mmol } \times 1,035 = 19,44 \text{ mmol O}$$

Stoffmenge an Sauerstoffatomen die benötigt wird, um 0,03 g Fe_3O_4 zu oxidieren:

$$n_{\text{O}} = (19,44 \text{ mmol} - 17,28 \text{ mmol}) \cdot 0,03 = \mathbf{6,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

Nach der Auslagerung: 100 % Fe_2O_3 (laut XRD)

$$1 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ enthält } n=1 \text{ g}/159,7 \text{ g mol}^{-1} = 6,26 \text{ mmol } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$1 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ enthält } 18,8 \text{ mmol O}$$

Stoffmenge an Sauerstoffatomen die benötigt wird, um 0,03 g Fe_3O_4 zu reduzieren:

$$n_{\text{O}} = (18,8 \text{ mmol} - 17,3 \text{ mmol}) \cdot 0,03 = \mathbf{4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

3. Berechnung des prozentualen Anteils von Sauerstoffatomen der Membranmaterialien, die zur Oxidation des Katalysators benötigt werden (für die oben genannten Massenverhältnisse von Membran zu Katalysator)

$$\text{a) } \text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta} : (6,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot 100 = \mathbf{6,2 \%}$$

$$\text{b) } \text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,08}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta} : (6,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 10,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot 100 = \mathbf{6,3 \%}$$

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner dreijährigen Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich, wo ich von Juli 2011 bis Juni 2014 als wissenschaftliche Mitarbeiterin tätig war. Sie war im Rahmen der Helmholtz-Alberta-Initiative (HAI) als eine Zusammenarbeit mit dem IEK-2 (Werkstoffstruktur und -eigenschaften) aufgestellt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die Übernahme des Hauptreferates, für seine fachlichen Anregungen und das stete Interesse an meiner Arbeit. Priv.-Doz. Dr. Michael Müller (IEK-2) danke ich für die Übernahme des Korreferates, aber vor allem auch für die sehr gute Zusammenarbeit sowie viele interessante Diskussionen und gute Anregungen. Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Für die interessante und herausfordernde Themenstellung danke ich Herrn Prof. Dr. Detlev Stöver (emer.) sowie Dr. Wilhelm A. Meulenberg und Dr. Stefan Baumann. Herrn Meulenberg danke ich darüber hinaus für die ausgezeichnete Betreuung in der Arbeitsgruppe Gasttrennmembranen. Ich danke ihm für seine stete Unterstützung und seine offene und unkomplizierte Art, die ich sehr schätze und die darüber hinaus eine sehr angenehme Grundlage für jegliche Diskussionen bietet. Herrn Baumann danke ich für die tolle fachliche Unterstützung und seine stete Diskussionsbereitschaft, die ich immer wieder gerne in Anspruch genommen habe. Ein besonderer Dank gilt auch Frau Dr. Mariya E. Ivanova für ihre großartige fachliche Unterstützung im Bereich der mischleitenden Materialien und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Mit großer Hilfsbereitschaft und sehr viel Engagement stand sie mir jederzeit für fachliche Diskussionen und auch für Fragen zur experimentellen Durchführung zur Seite. Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Martin Bram bedanke ich mich für viele gute Ideen und seine konstruktive Kritik im Bereich der mikroporösen Membranen.

Dr. Hans Peter Buchkremer danke ich für die Unterstützung meiner Arbeit als Institutsleiter, besonders auch die Ermöglichung der Teilnahme an verschiedenen internationalen Konferenzen sowie des Aufenthaltes an der Universität Valencia in Spanien. Herrn Prof. Dr.-Ing. Olivier Guillon (als Nachfolger von Herrn Buchkremer) danke ich für die Unterstützung meiner Arbeit in der Endphase und die Bereitschaft, mich auch nach Abschluss meiner

Dissertation weiter zu beschäftigen. Dafür möchte ich auch Herrn Dr. Frank Tietz herzlich danken!

Dr. José Serra Alfaro und seiner Arbeitsgruppe vom Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia danke ich für einen einmonatigen Aufenthalt in Ihrer Gruppe, um erste Stabilitäts- und Aktivitätsmessungen durchzuführen.

Ein großes Dankeschön auch all den Kollegen, die mich bei den experimentellen Arbeiten und anderen Dingen tatkräftig unterstützt haben:

Andrea Hilgers und Sigrid Schwartz-Lückge (PSD/BET), Marie Theres Gerhards und Sylke Pristat (DTA-TG, Dilatometrie), Dr. Werner Fischer, Dr. Yoo Jung Sohn und Mirko Ziegner (XRD), Dr. Qianli Ma (Leitfähigkeitsmessungen), Dr. Daniel Grüner, Dr. Doris Sebold und Dr. Egbert Wessel (REM/EDX), Dr. Stefan Roitsch und Dr. Justinas Palisaitis (TEM), Tim Buktu (XVL/POZ), Jörn Faul und Jan Eiberger (Permeationsmessungen), Dr. Uwe Breuer (ToF-SIMS), Dr. Hannelore Lippert und ihre Arbeitsgruppe (Elementanalysen), Michaela Andreas (Pechini-Synthese), Falk Schulze-Küppers und Lukas Classen (Granulatherstellung), Mark Kappertz (weltbesten Materialograph! [SCH11]), Werner Herzog (Siebdruck), Wendelin Deibert und Dr. Janka Seeger (Foliengießen), Kevin Caspers und Dr. Tim Van Gestel (Tauchbeschichtung), Volker Bader (Wärmebehandlungen), Kai Wilkner (fachliche Diskussionen und Verschiedenerlei), Dr. Sebastian Schiebahn (Diskussionen zum Thema Kraftwerks-Simulation), Reiner Kriescher (IT-Angelegenheiten), Hiltrud Moitroux (Fotografie), Berthold Coenen (alles was mit Renovierung zu tun hat), Saskia Frömbgen, Marianne Meyer, Marlene Pionke, Vicky Rostin und Stefan Weitz (administrative Angelegenheiten).

Ich bedanke mich auch bei unserer institutseigenen Werkstatt unter der Leitung von Gerd Mattonet und Fred Oellers für ihre stete und spontane Hilfsbereitschaft bei allem, wofür man eine Werkstatt braucht.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes bedanke ich mich für die großartige Arbeitsatmosphäre, die tolle Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft. Es ist einfach toll, wenn man sich jeden Tag auf die Arbeit freut!

Emanuel Forster (IEK-2) danke ich für die allzeit gute Zusammenarbeit und seine unermüdliche Hilfsbereitschaft, auch noch nach dem dritten Anruf des Tages.

Rubén Duarte Perez danke ich für die Arbeiten im Rahmen seiner Masterarbeit, die für meine Arbeit von großem Interesse waren. Trevor Mundle danke ich ebenfalls für seine experimentellen Arbeiten im Rahmen seines dreimonatigen Praktikums.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner lieben Bürokollegin Dr. Yoo Jung Sohn, für die schöne gemeinsame Zeit am Schreibtisch!

Wendelin Deibert und Patrick Niehoff danke ich ganz besonders auch für die schöne Anfangszeit am Institut, die wir im gemeinsamen großen Büro verbracht haben. Wendelin Deibert danke ich darüber hinaus auch für fast drei ganze Jahre mit täglichen Codewörtern und Codewortbestätigungen.

Meinem lieben Ehemann Matthias kann ich gar nicht genug danken für seinen großartigen und unermüdlichen Einsatz zur Unterstützung bei allen Dingen die man sich nur wünschen kann.

Vielen Dank euch allen!!

Band / Volume 223

Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen

G. Jost (2014), viii, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-978-2

Band / Volume 224

Luftgestützte Messung von HOx-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre

S. Gomm (2014), 5, iii, 205 pp

ISBN: 978-3-89336-981-2

Band / Volume 225

Sorption, Transformation and Transport of Sulfadiazine in a loess and a sandy Soil

S. Sittig (2014), v, 121 pp

ISBN: 978-3-89336-982-9

Band / Volume 226

A Lagrangian transport core for the simulation of stratospheric trace species in a Chemistry Climate Model

C. M. Hoppe (2014), vi, 112 pp

ISBN: 978-3-89336-984-3

Band / Volume 227

Einfluss der Probengröße und der Kornorientierung auf die Lebensdauer einer polykristallinen Ni-Basislegierung bei LCF- Beanspruchung

T. Seibel (2014), II, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-986-7

Band / Volume 228

Implementation of capillary electromigrative separation techniques coupled to mass spectrometry in forensic and biological science

T. N. Posch (2014), 264 pp

ISBN: 978-3-89336-987-4

Band / Volume 229

Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen

C. Ehlers (2014), VII, 136 pp

ISBN: 978-3-89336-989-8

Band / Volume 230

Data Processing and Trace Gas Retrievals for the GLORIA Limb Sounder

T. Guggenmoser (2014), xi, 111, XXVI

ISBN: 978-3-89336-993-5

Band / Volume 231

Assessment of Laser Induced Ablation Spectroscopy (LIAS) as a method for quantitative in situ surface diagnostic in plasma environments

N. Gierse (2014), 199 pp

ISBN: 978-3-89336-994-2

Band / Volume 232

Lattice-Boltzmann-Simulation in faserbasierten Mikrostrukturen

J. P. Brinkmann (2014), viii, 129 pp

ISBN: 978-3-89336-995-9

Band / Volume 233

**Numerische Simulationen von Abfallgebinden
aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen**

S. Schneider (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-89336-998-0

Band / Volume 234

Materials for Advanced Power Engineering 2014

J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn (Ed.)

(2014), xxi, 930, viii pp

ISBN: 978-3-95806-000-5

Band / Volume 235

**Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und
Transmutation von langlebigen Radionukliden**

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

G. Modolo (2014), 291 pp

ISBN: 978-3-95806-005-0

Band / Volume 236

Keramische Membranen für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren

D. van Holt (2014), IV, 169 pp

ISBN: 978-3-95806-007-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 236
ISBN 978-3-95806-007-4

